



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Vegyésmérnöki és Biomérnöki Kar

Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék

Kolloidkémia Csoport

Tudományos diákköri dolgozat

Ezüsttel adalékolt TiO_2 szol-gél bevonatok fényáteresztése és
fotokatalitikus hatása

Bors Adrienn Márta

MSc műanyag- és száltechnológiai mérnök hallgató

Témavezető: Dr. Albert Emőke

Konzulens: Dr. Hórvölgyi Zoltán

Budapest, 2024

Tartalomjegyzék

1.	Bevezetés.....	1
2.	Irodalmi áttekintés.....	3
2.1	Prekursor-szolok előállítása	3
2.2	Szol-gél bevonatok előállítása.....	4
2.3	Mezopórusos szol-gél bevonatok előállítása.....	6
2.4	Szol-gél bevonatok optikai tulajdonságai.....	9
2.5	Szol-gél bevonatok jellemzése	10
2.5.1	Optikai tulajdonságok vizsgálata	10
2.5.2	Morfológia és szerkezet elemzése.....	10
2.5.3	Egyéb jellemzők vizsgálata.....	10
2.6	TiO ₂ -bevonatok előállítása és tulajdonságai	11
2.6.1	Előállítás.....	11
2.6.2	Fotokatalitikus hatás.....	13
2.6.3	Toxicitás	14
3.	Részletes célkitűzés.....	15
4.	Kísérleti rész.....	17
4.1	Felhasznált anyagok és eszközök.....	17
4.1.1	Felhasznált anyagok	17
4.1.2	Felhasznált eszközök.....	17
4.1.3	Alkalmazott műszerek.....	17
4.2	Kísérleti eljárások és módszerek	18
4.2.1	Hordozók tisztítása	18
4.2.2	SiO ₂ prekursor-szol előállítása kompakt bevonatokhoz [54]	18
4.2.3	TiO ₂ prekursor-szol előállítása mezopórusos bevonatokhoz [54].....	18
4.2.4	Vékonyrétegek előállítása	19
4.2.5	Pórusképző anyagot tartalmazó TiO ₂ -bevonatok utókezelése ammónia vizes oldatának gőzterében.....	19
4.2.6	Szol-gél bevonatok hőkezelése	19
4.2.7	TiO ₂ -bevonatok impregnálása ezüst-nitrát oldattal.....	19

4.2.8	Bevonatok impregnálása R6G színezékoldattal	20
4.2.9	Vizsgálati módszerek	20
5.	Kísérleti eredmények és értékelésük	22
5.1	Jelölésmagyarázat.....	22
5.2	Kialakított minták fényátersztése	22
5.3	Mezopórusos TiO ₂ -bevonatok fotokatalitikus aktivitása	27
6.	Összefoglalás.....	33
7.	Köszönetnyilvánítás	35
8.	Irodalomjegyzék.....	36

1. Bevezetés

Manapság nagy figyelem irányul a fenntarthatóságra, elsősorban az energiatermelésre, -átalakításra és tárolásra, amely szoros kapcsolatban áll a környezetvédelemmel és bolygónk megóvásával [1–5]. Fenntarthatóság alatt nem csupán a megújuló energiaforrások használatát értjük, hanem a felhasznált anyagok körforgását [6], illetve olyan termékek kifejlesztését is, amelyek önmagukban több funkciót képesek betölteni, ezáltal a korlátozott hely hatékony felhasználását teszik lehetővé [7]. A multifunkcionalitást a zöld ideológiában nem csak az olyan anyagokra értik, amelyek több különböző tulajdonságot egyesítenek, hanem tágabb értelemben az ökológiai, társadalmi és gazdasági funkciók betöltésére hivatott termékeket vagy szolgáltatásokat is magába foglalja. Tehát ezen funkciók olyan előnyökhöz juttatnak, mint például az emberi egészségügy és a társadalmi összetartás, mindemellett biztosítják az ökoszisztéma érintetlenségét is [7]. Ezek alapján a multifunkcionalitásra úgy tekintenek, mint kulcstényező a zöld infrastruktúra koncepciójának kialakításában [7], [8].

A fenntarthatóságban kitüntetett szerepe van a nanotechnológiának, ugyanis ennek segítségével már számos új anyagot és készüléket állítottak elő, amelyek alkalmazási területei meglehetősen szerteágazóak. Mindez annak köszönhető, hogy nanométeres skálán az atomok, molekulák egyedi struktúrákat alkotnak, amelyek általában a makroszkopikus rendszertől lényegesen eltérő fizikai, kémiai vagy biológiai tulajdonsággal párosulnak. A nanotechnológia segítségével előállított termékek egyik legfontosabb felhasználási területe az energiatermelés, -átalakítás és -tárolás, még hozzá olyan úton valósul meg, amely segít a Föld klímájának, biodiverzitásának, valamint a víz, a levegő és a talaj minőségének megőrzésében. Emellett lehetőséget teremt költséghatékony és hatásos gazdaságon alapuló iparágak kifejlesztésére, amely a fenntartható gazdaság növekedését eredményezi. A költség alapú hatékonyság és hatásosság szoros összefüggésben állhat a nanotechnológia méretskálájából adódó helytakarékos-sággal, amely a korábban említett multifunkcionalitásnak szintén előnye. Tehát olyan nanoméretű (kolloid) rendszerek alkalmazása, amelyek több funkciót is képesek betölteni, még hozzá a multifunkcionalitás tágabb értelemben vett fogalmát tekintve, meglehetősen ígéretesek a fenntarthatóság problémájának megoldásában [4], [9], [10].

A nanotechnológiában kitüntetett szerepet játszik a bevonatképzés, mivel ez a részterület már önmagában is számos iparágban megjelenik. A bevonatképzés célja alapvetően az esztétika és a felület védelme, ellenállóbbá tétele mechanikai (karcolás, kopás), illetve kémiai hatásokkal (korrózió) szemben. Emellett egyre nagyobb szerepet tulajdonítanak egyéb felületi hatásoknak, mint például a könnyű tisztíthatóság, fagyállóság, páragátlás, gázzárás, öntisztulás,

amelyeknek a festékiparban nagy a jelentősége. Továbbá optikai hatásokat is elérhetünk vékonyrétegek alkalmazásával, például az ablaküvegre vékony alumínium-oxid réteget képezve visszaveri a napfényből vagy a mesterséges fényforrásokból származó vakító fényt. Elektromos készülékekben, napelemekben és más fotovoltaiikus készülékekben nanokristályos félvezető bevonatokat alkalmaznak, valamint népszerű a sebészeti és egészségügyi eszközökön, varratokon, endotracheális csöveken, katétereken, implantátumokon, vizsgálókesztyűkön és kerámiaalapú edényeken való felhasználás is, ami minimalizálja a baktériumok szaporodását és biofilmképzését. Mindezen tulajdonságok eléréséhez mindössze néhány 10-100 nm vastagságú bevonat elegendő, például az autóiparban a megfelelő mechanikai jellemzőket csupán 5-50 nm vastagságú bevonat biztosítja. [9–11].

A titán-dioxid (TiO_2) bevonatok számos területen alkalmazhatók azok nagy dielektromos állandója és félvezető tulajdonsága miatt, melyek lehetővé teszik tranzistorokban és napelemekben való felhasználását, valamint fotokatalizátorként való alkalmazását [11]. Ez utóbbinak kiemelt szerepet tulajdonítanak, ugyanis fény hatására a TiO_2 képes szerves szennyeződések bontására, amely a víz- és levegőtisztításban való alkalmazásával hozzájárul az ökoszisztéma fenntartásához [12]. Mivel a TiO_2 fotokatalitikus hatása ultraibolya (UV) -sugárzás hatására érvényesül, ezért a napfény jobb kihasználtságának érdekében a TiO_2 -ot adalékolják például nitrogénnel vagy ezüsttel a hatás látható tartományba való kiterjesztése érdekében [12], [13]. Az utóbbi esetben a bevonat antibakteriális hatást is nyer, amely az egészségügyben hasznos [14]. Ezen felül a kis törésmutatójú vékonyrétegek képesek antireflexiós hatást is kifejteni, azaz megnövelik transzparens hordozójuk fényáteresztését [15], [16]. Másrészt a TiO_2 fotokatalitikus hatása felhasználható hidrogén előállítására is fosszilis tüzelőanyagok elégetése nélkül [5]. Ennek nagy a jelentősége, ugyanis a hidrogénben rejlő kémiai energia kinyerése és felhasználása nem jár toxikus anyagok felhasználásával és keletkezésével, és nem bocsát ki üvegházhatású gázokat [17].

A fent vázolt valamennyi lehetőséget egyesítve a TiO_2 -bevonatok több értelemben vett multifunkcionalitását érhetjük el, tehát a többértű felhasználás mellett ökológiai, társadalmi és gazdasági funkciókat egyaránt megvalósíthatunk. Ilyen vékonyrétegek előállítására egy gyakran alkalmazott, olcsó és egyszerű módszer a szol-gél eljárás [15]. Munkám során olyan mezopórusos TiO_2 -bevonatokat állítottam elő szol-gél eljárással, amelyek növelik transzparens hordozójuk fényáteresztését, és e tulajdonság megőrzése mellett vizsgáltam a bevonat pórusrendszerébe impregnált ezüst atomok hatását a fotokatalitikus tulajdonságra UV, valamint látható hullámhossz-tartományban.

2. Irodalmi áttekintés

2.1 Prekurzorszolok előállítása

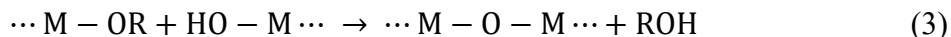
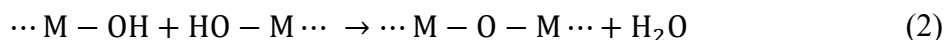
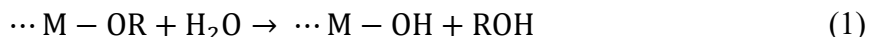
Kolloid rendszerek előállítására rendszerint kétféle megközelítés ismeretes: nagyobb kiterjedésű anyagokból fizikai műveletekkel állíthatunk elő kisebb méretű részecskéket (*top down* módszer), illetve kémiai vagy fizikai kémiai úton homogén közegből választunk le (nukleáció) és növelünk (kondenzáció) részecskéket (*bottom up* módszer). *Top down* módszert alkalmazva a részecskék mérete felülről közelíti a kolloid tartományt, a mechanikai rombolás pedig nem szabályos alakhoz és nagy méreteloszláshoz vezet. Továbbá a túl kis részecskék hajlamosak aggregációra, azaz nagyobb szemcsékké tapadnak össze, éppen ezért alulról korlátozott a részecskék mérete. Ez a probléma kiküszöbölhető *bottom up* módszer alkalmazásával, ugyanis alulról építkezve könnyebb szabályozni a részecskék alakját és méretét [18], [19]. A kolloidkémiai jelentős szerepet játszik a fém-oxid szolok előállítása [20], [21], ezért a továbbiakban azt részletezem.

A fém-oxid szolokat általában hidrolízises kondenzációs reakciókkal állítják elő. A folyamat során rendszerint fém-sóból vagy fémorganikus vegyületekből (prekurzorvegyület) indulnak ki, amelyet vízmentes közegben, általában alkoholokban oldanak. A részecskeméret szabályozására több módszer ismeretes:

1. *forced* vagy kényszerített hidrolízis, amely során először teljesen hidrolizálják a prekurzorvegyületet, amely ennek következtében deprotonálódik, majd oxid formájában kicsapódik. A kiválás folyamatát, ezáltal a részecskeméretet hozzáadott anionokkal lehet szabályozni.
2. hidroxid-ionok kontrollált leadása, amely az előző módszerrel ellentétben a hidrolízis folyamatát szabályozza azáltal, hogy hidroxid-ionokat adagolunk az oldathoz. Erre a célra elterjedten alkalmaznak karbamidot vagy formamidot, amelyek hatására először karbonátok válnak ki, majd kalcinálással juthatunk el a fém-oxidokhoz.
3. fémorganikus vegyületek bomlása, azaz fém-alkoxidok alkoholos oldatához kevés vizet adnak, melynek hatására azok hidrolizálnak az (1) egyenlet szerint. A folyamatot a reagens koncentrációjával és arányával lehet szabályozni, és megfelelő körülmények között amorf gömbszerű részecskék keletkeznek [19].

A 3. módszert nevezzük kontrollált hidrolízisnek [18], [22]. A folyamat során a fém-alkoxidok hidrolizált csoportjai kondenzációval alakítják ki a fém-oxigén-fém kötésszerkezetet

a (2) és (3) egyenlet szerint [23]. Az egyenletekben M a fémot jelöli, a három pont pedig a fém oxidációs állapotától függő kötéseket.



A reakciók sebességétől függően alkalmazhatunk katalizátorokat vagy inhibitorokat. Mivel két elemi reakcióból áll a folyamat ezért a katalizátor típusától függően különböző szerkezetű részecskék alakulhatnak ki. Például szilika (amorf szilícium-dioxid, SiO_2) -szol előállításakor sav hozzáadására csak a kondenzációs folyamat gyorsul, így a keletkező hidroxil-csoportok azonnal elreagálnak, amely láncszerű makromolekula kialakulásához vezet. Ellenben lúgos közegben a hidrolízis is gyorsul, tehát a szilíciumnak az összes szerves csoportja hidroxil-csoportra cserélődik. Ezáltal a kondenzációs folyamat tetszőleges, akár minden irányban lejátszódhat, ami térhálós szerkezetet eredményez. Az utóbbi esetben gömbszerű, szilárd halmazállapotú mikrofázisokhoz juthatunk [18].

Az átmenetifémekre jellemző, hogy a folyamatok túl gyorsan zajlanak le, ezért inhibitort célszerű alkalmazni. Például a TiO_2 prekursorvegyületei már a levegő páratartalmával is képesek reakcióba lépni [24]. Ennek elkerülése végett kelátképző vegyületeket használnak, például glikolokat, szerves savakat vagy β -diketonokat, amelyek az adott fémionnak egyszerre több koordinációs helyét képesek lefoglalni. Továbbá az előállítás körülményei, mint a pH, koncentráció, hőmérséklet stb. érzékenyen befolyásolják a részecskék morfológiáját és alakját [19], amely hatást gyakorol a keletkező gélrendszer porozitására is [18]. Ezt a hatást részletesebben a 2.3 fejezetben tárgyalom.

2.2 Szol-gél bevonatok előállítása

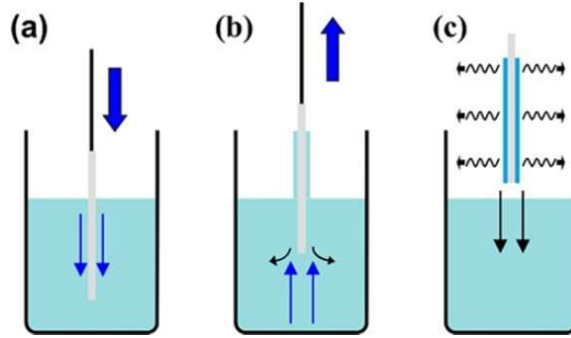
A szol-gél bevonatok – ahogyan az elnevezés is sejteti – szol-gél átmeneten alapulnak. A folyamat során a részecskéket tartalmazó szol közege párolog, a részecskék pedig közel kerülnek egymáshoz, és összefüggő gélrendszert képeznek. A bevonatképzésnek pedig az a lényege, hogy mindez irányítottan egy adott felületen, hordozón (szubsztrátumon) zajlik le. A gyakorlatban több bevonatképzési módszer terjedt el, például a mártásos (*dip coating*), forgótárcsás (*spin coating*) és a porlasztásos (*spray coating*) technika [24-26].

Dip coating módszer során a szubsztrátumot a szolba mártjuk, és adott sebességgel húzzuk ki. A keletkező folyadékfilm vastagsága (d) függ a kihúzás sebességétől (v), a szol dinamikai viszkozitásától (η), felületi feszültségétől (γ_{LG}) és sűrűségétől (ρ), valamint a

nehézségi gyorsulástól (g). Az összefüggést a Landau-Levich egyenlet írja le viszonylag széles sebességtartományban [27].

$$d = 0,94 \frac{(\eta v)^{\frac{2}{3}}}{\gamma_{LG}^{\frac{1}{6}} (\rho g)^{\frac{1}{2}}} \quad (4)$$

A módszert akkor alkalmazzák, ha a hordozó mindkét oldalát be kívánják vonni. A réteghúzás menetét az 1. ábra szemlélteti.

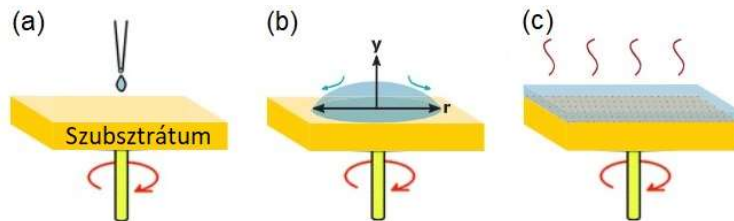


1. ábra: Dip coating módszer lépései. (a) bemerítés a szolba; (b) kihúzás; (c) közeg párolgása [28].

Spin coating során a szubsztrátumot egy forgatható lemezre tesszük, amely például vákuumcsatornákat tartalmaz a hordozó rögzítéséhez. A lemezt a hordozóval együtt adott sebességre felpörgetjük, és gyorsulás közben vagy utána adott mennyiségű szolt csepegtetünk rá. A keletkező folyadékfilm vastagsága (d) függ a forgatás sebességétől (ω – fordulat/perc vagy rpm), a felvitt szol sűrűségétől (ρ) és viszkozitásától (η), a folyadékfilm kezdeti magasságától (d_0) és a pörgetés idejétől (t). A kezdeti folyadékfilm vastagságát az alábbi összefüggéssel becsülhetjük [29], [30]:

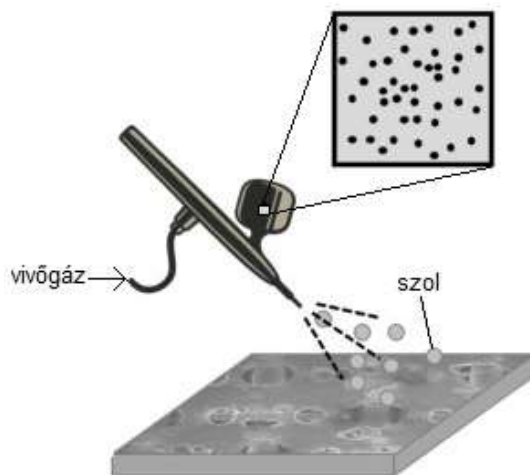
$$d(t) = \frac{d_0}{\sqrt{1 + \frac{4\rho \left(\frac{\pi}{30} \omega\right)^2 d_0^2 t}{3\eta}}} \quad (5)$$

A módszert tipikusan olyan esetekre javasolják, amikor csak a hordozó egyik oldalán történő bevonatképzés a cél. A rétegeképzés menete *spin coating* technikával a 2. ábrán látható.



2. ábra: Spin coating módszer lépései. (a) szol felvitele; (b) szol elterülése; (c) közeg párolgása [25], [31].

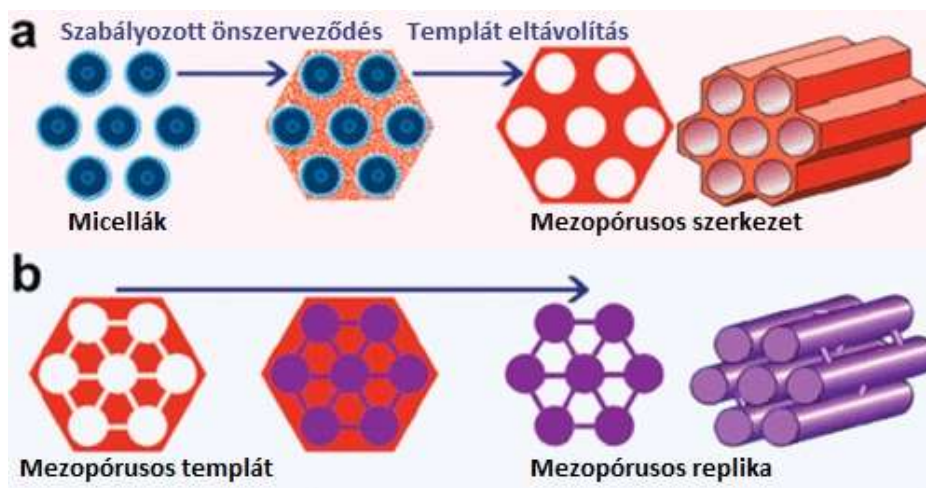
A *spray coating* technika lényege, hogy a prekursor szolt vivőgáz (pl. nitrogén, argon) segítségével kisebb folyadékcseppekre bontjuk, és úgy oszlatjuk el a szubsztrátum felületén. Közben az oldószer hatékonyabban párolog, így hamarabb megszárad a bevonat. Ezt a módszert különösen a gyors rétegeképzés miatt preferálják. A folyamatot a 3. ábra szemlélteti [26].



3. ábra: *Spray coating* módszer folyamata [26].

2.3 Mezopórusos szol-gél bevonatok előállítása

Az 2.1 fejezetben olvashattuk, hogy a részecskék szerkezetétől függ a keletkező gélrendszer, adott esetben a bevonatok porozitása. A láncszerű molekulák egymásba gabalyodása révén kevés rést hagynak maguk között, ezáltal kis porozitású, kompakt bevonatok képezhetők. A térhálós mikrofázisok alakja gömbszerű, amelyek egymásra helyezkedésükkor nem képesek teljesen kitölteni a teret, hézagok maradnak, amelyek a gélben nagyobb pórusokként jelennek meg. Ily módon a láncszerű molekulákhoz képest nagyobb porozitás érhető el a mezopórusos tartományban. A két szerkezet közti különbség megfigyelhető sav-, illetve báziskatalizált szilikaszolból képzett bevonatokon [18], [32]. Azonban a pórusos bevonatok kedvező tulajdonságainak kialakítása céljából ennél nagyobb porozításra és – esetenként – rendezett szerkezetre van igény. A megfelelő pórusszerkezetet elérhetjük például az úgynevezett „templát” módszerekkel, melyek közül megkülönböztetünk lágy, azaz *soft templating* és kemény, azaz *hard templating* módszert. Továbbá léteznek templát nélküli módszerek is, azonban azok legtöbbször rendezetlen szerkezethez vezetnek. A két templát módszer folyamata a 4. ábrán látható [24].



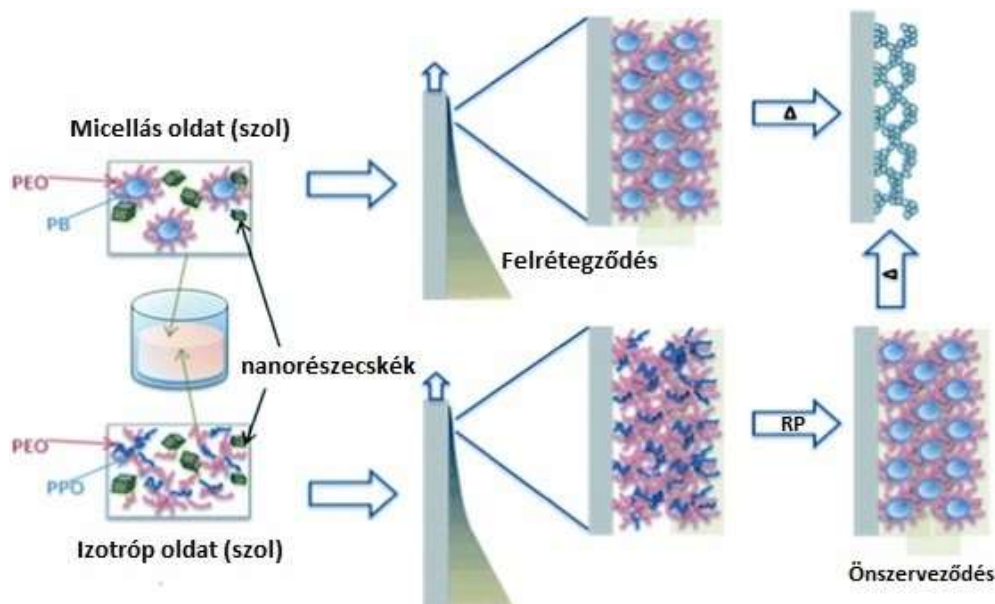
4. ábra: Templát módszerek. a: lágy templát; b: kemény templát módszer [24].

Lágy templát módszer során a prekursorhoz pórusképző, rendszerint felületaktív anyagot adnak, amely bevonatképzés során háromdimenziós szupramolekuláris képződményeket (micellákat) alkot [24]. Pórusképző anyagként főként amfipatikus di- és triblokk kopolimereket alkalmaznak, közéjük tartoznak például a poli(etilén-oxid) (PEO) és poli(propilén-oxid) (PPO) blokkokat tartalmazó Pluronic templátsalád képviselői. Ezek közül az irodalomban leggyakrabban a Pluronic P123 ($\text{PEO}_{20}\text{PPO}_{70}\text{PEO}_{20}$) és a Pluronic F127 ($\text{PEO}_{99}\text{PPO}_{65}\text{PEO}_{99}$) kopolimereket alkalmazzák ilyen célra [24], [33], [34]. Ezeket a képződményeket eltávolítva alakul ki a bevonat pórusrendszere (4./a ábra). Ennél a módszernél különösen fontos a szol megfelelő szintézisútjának biztosítása, ugyanis ellenkező esetben nem érjük el a kívánt szerkezetet, és a bevonat termikus stabilitása sem lesz megfelelő [24].

A kemény templát módszer lényege, hogy létrehozunk egy mezopórusos mátrixot egy általában könnyen eltávolítható anyagból pl. SiO_2 -ból vagy szénhidrogénekből. A mátrix pórusait megtöltjük a kívánt anyag prekursorával, majd eltávolítjuk a mátrixot, ezáltal mezopórusos replika alakul ki (4./b ábra). A módszer előnye, hogy elkerüli a szupramolekuláris képződmények önszerveződésének és a reaktív anyagok szintézisének bonyodalma, továbbá új szerkezetet, nagy termikus stabilitást és magasfokú kristályosságot eredményez. Hátránya azonban, hogy a prekursor sokszor nem képes teljesen kitölteni a mátrix pórusait [24].

Pórusképző anyag alkalmazásakor, amennyiben nagyfokú reaktivitással rendelkező prekursorvegyülettel dolgozunk, érdemes nem vizes közegből kiindulni. Ekkor a diszperziós közegben általában nem alakulnak ki micellák, hanem bevonatképzés során, amikor a kis mennyiségű hozzáadott vízre a szol töményedik, a közeg párolgása révén indul meg a micellaképződés. Ezt nevezzük *evaporation induced self assembly* (EISA) módszernek. Tehát elméletben ezzel kiküszöbölhető a korábban említett, nem megfelelő szintézisutakból származó

szerkezeti rendezetlenség [24]. Azonban a valóság ennél sokkal bonyolultabb, az EISA-módszer ellenére sem mindig teljes az önszerveződés, illetve a szolban képződött micellák rétegképzés során (részben) felbomolhatnak. A megfelelő porozitás kialakításához a pórusképző anyagot tartalmazó bevonatokat utólagos kolloid öregítési folyamatnak vetik alá, amely során pseudomorf transzformáció révén helyreállnak a micellák, és szabályos pórusok alakulnak ki. Az öregítést általában vízgőz- vagy ammóniát tartalmazó vízgőzatmoszférában végzik több órán vagy napon keresztül [35-37]. A kolloid öregedési folyamat jelentőségét az 5. ábra szemlélteti, ahol két út látható: felül a micellás oldatból közvetlenül rendezett szerkezet képződik, alul pedig a prekursor-szolban nem képződnek micellák, így az abból képzett bevonatot vízgőzt tartalmazó atmoszférában öregítik a pórusképző anyag rendeződése céljából. Végül a pórusképző anyag eltávolításával alakul ki a pórusos bevonat.

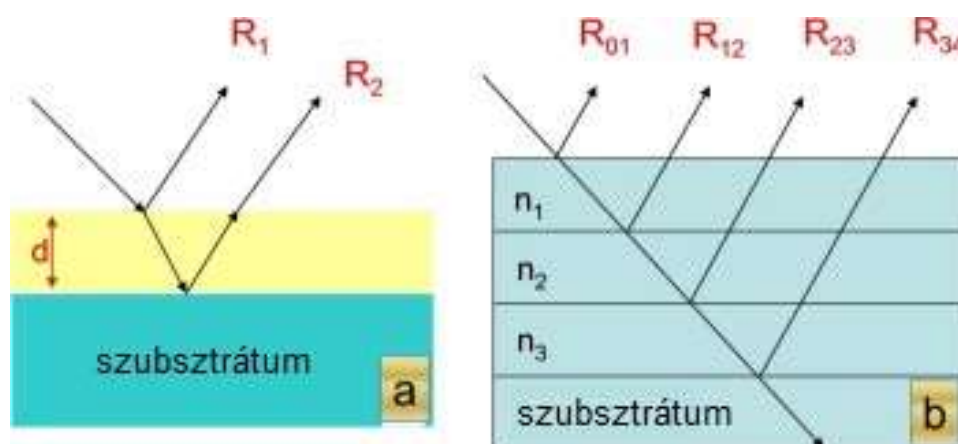


5. ábra: Pórusképző anyagok önszerveződése. PEO: poli(etilén-oxid); PB: poli(butilén); PPO: poli(propilén-oxid); RP: relatív páratartalom; Δ : hőkezelés [35].

A templát módszerek utolsó lépése mindig a mátrix, illetve a pórusképző anyag eltávolítása. Mivel a pórusképző anyagok általában polimerek, ezért néhány száz °C-os hőkezeléssel degradálhatók, melynek eredményeként gáz formájában távoznak a bevonatból. A hőkezelés hőmérsékletét általában a kristályszerkezet képződésének hőmérsékletéhez igazítják, amellyel a kívánt tulajdonság elérhető [35], [38]. A hőkezelés során lejátszódó folyamatokat a 2.6.1 fejezetben részletezem.

2.4 Szol-gél bevonatok optikai tulajdonságai

A szol-gél bevonatok egyik lehetséges és fontos tulajdonsága az antireflexiós hatás, amelyet transzparens hordozóra felvitt bevonat esetén gyakran fényáteresztést növelő hatásnak is neveznek. A jelenség azon alapul, hogy a vékony bevonatok vastagsága a látható fény hullámhosszával azonos nagyságrendbe esik, így az egy vagy több réteg határfelületéről visszaverődő, párhuzamos nyalábok interferálnak egymással. A visszavert nyalábok fázisállapotától függően létrejöhet konstruktív és destruktív interferencia is. Az utóbbi esetben, ha a visszavert hullámok kioltják egymást, akkor nincs visszaverődés, és a bevonat több fényt ereszt át. A fény útját vékonyrétegekben a 6. ábra szemlélteti.



6. ábra: Fény útja bevonatokban. d : bevonat vastagsága; n : törésmutató; R : visszavert fénysugár [39].

Egyrétegű bevonatok esetében antireflexió (szigorúan véve 100 %-os fényáteresztés) a fény merőleges beesésénél akkor várható, ha a bevonat törésmutatója megegyezik a hordozó és a levegő törésmutatójának mértani középértékével, valamint vastagsága a beeső fénysugár hullámhosszának a negyed része vagy annak páratlan számú többszöröse. Ez utóbbit nevezzük lambda-negyedes feltételnek [18], [39]. Többrétegű bevonatok alkalmazásával a hatás növelhető, mivel az egyes rétegek vastagságának és törésmutatójának beállításával az antireflexiós hatás széles hullámhossz-tartományban elérhető.

Tehát antireflexiós hatást a bevonatok megfelelő vastagságával és törésmutatójával érhetünk el. A rétegvastagságot a rétegtépzési technikák paramétereinek jó megválasztásával érhetjük el, azonban a törésmutató anyagi jellemző, és a legtöbb anyag estében jóval nagyobb, mint ami a feltételből következik. Ennek egy lehetséges és általában alkalmazott megoldása a törésmutató lecsökkentése mezopórusos bevonatok kialakításával [39], amely a munkám egyik célja is egyben.

2.5 Szol-gél bevonatok jellemzése

2.5.1 Optikai tulajdonságok vizsgálata

A vékonyrétegeket, különösen a mezopórusos bevonatokat gyakran vizsgálják UV-látható spektrofotometriával [15], [40]. A 2.4 fejezetben ismertetett antireflexiós tulajdonság például ezzel a módszerrel kimutatható, valamint vékonyréteg-optikai modellek illesztésével a bevonatok vastagsága és törésmutatója is meghatározható [41]. Az említett két tulajdonság meghatározására alkalmas módszerek a pásztázó szögű reflektometria (*Scanning Angle Reflectometry*, SAR) [42] és az ellipszometria is. Az utóbbi módszer kombinálható gözadszorpciós módszerrel, amellyel – szintén modellek segítségével – meghatározható a bevonat porozitásán kívül a pórusok méreteloszlása is (ellipszometriai-porozimetria) [28]. Törésmutató és porozitás meghatározására alkalmaznak röntgen reflektometriát is (*X-ray reflectometry*, XRR) [43].

2.5.2 Morfológia és szerkezet elemzése

A morfológia különösen érdekes kolloid rendszerekben, mivel a nanoméretű részecskék önszerveződése révén különféle szabályos szerkezetek alakulhatnak ki. Például mezopórusos bevonatok esetében a pórusképző anyag alkotta micellák köbös, hexagonális vagy lamelláris alakot is ölthetnek, melyek eltávolítása után a pórusrendszer megőrzi struktúrájukat [44]. Vékonyrétegek felületi sajátságainak felderítésére általában optikai mikroszkópiát, pásztázó elektronmikroszkópiát (SEM), transzmissziós elektronmikroszkópiát (TEM), és atomi erő mikroszkópiát (AFM), valamint röntgen fotoelektron spektroszkópiát (XPS) is használnak [15], [40]. A bevonatok kristályszerkezetének felderítésére általában röntgendiffrakciót (XRD) alkalmaznak [40], [45], valamint a kristályosodási folyamatok nyomon követhetőek kis- és nagyszögű röntgenszórással (SAXS, WAXS) [38].

2.5.3 Egyéb jellemzők vizsgálata

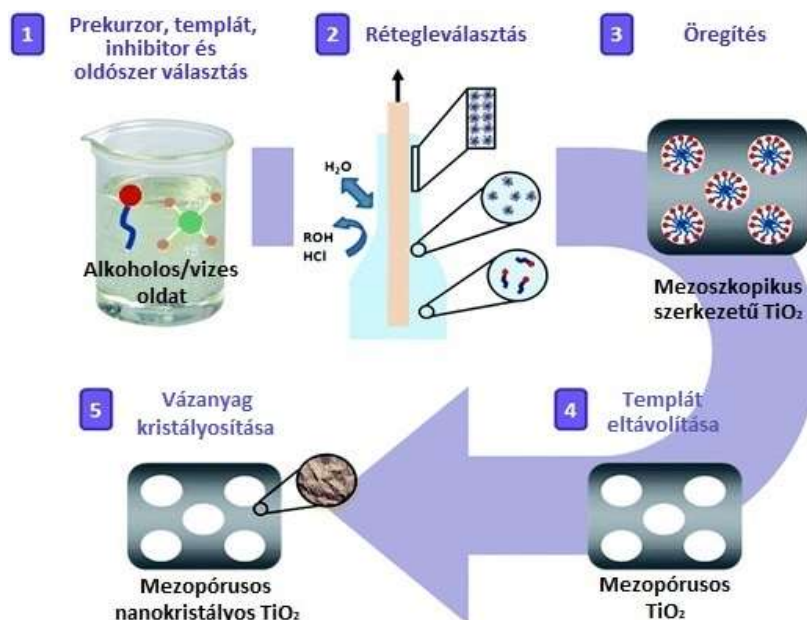
A bevonatok tulajdonságai közül alapvető fontosságúak a keménység, a kopásállóság és az adhézió. Több iparban fellelhető szabvány rendelkezik e három tulajdonság meghatározásáról, közülük legelterjedtebb az amerikai katonai szabványok és az ASTM [46]. Például kopásállóságra MIL-F-48616 szabvány szerint speciális tollakat használnak, amelyek végére sajtszövetet rögzítenek. Egy ilyen tollat általában egy adott terhelésre terveznek, amellyel periodikusan dörzsölni kell a bevonatot a toll sajtszövetes végével. Adhéziós vizsgálatok során celluxot tépnek le a bevonatról (*Scotch tape test*) MIL-C-675C vagy MIL-F-

48616 szabványok esetén, valamint a keménység tesztelésére ASTM-D3363-22 alapján különböző keménységű grafitceruzákkal karcolják a minták felületét.

2.6 TiO₂-bevonatok előállítása és tulajdonságai

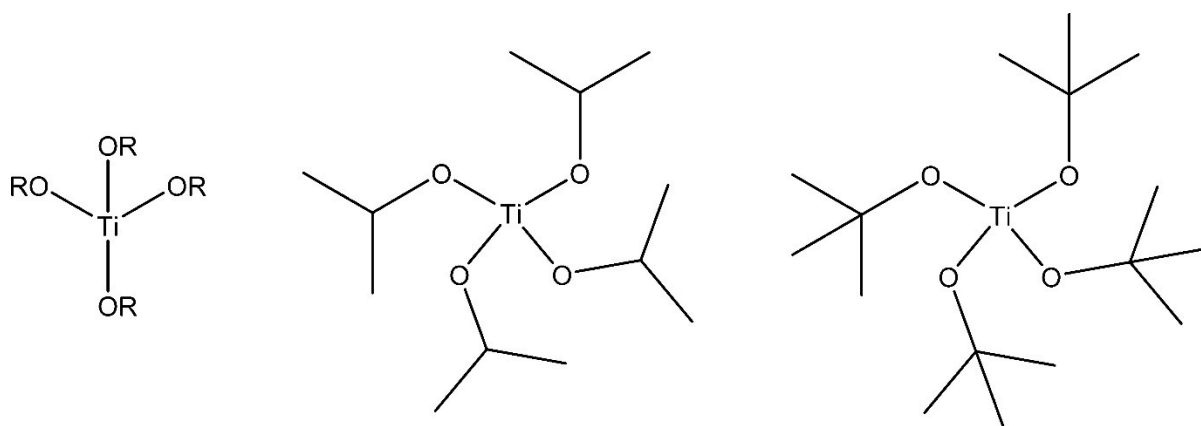
2.6.1 Előállítás

Az előző fejezetekben bemutatott, általános előállítási módszerek TiO₂ esetében is érvényesek. Mivel prekursorvegyületei igen reaktívak, ezért prekursorszol készítésnél inhibitor alkalmazása javasolt, valamint mezopórusos bevonatok előállításához az EISA-módszer ajánlott. Ezen túlmenően, ha a pórusképző anyagot tartalmazó bevonatot vízgőz-atmoszférában öregítjük, rendezettebb szerkezetet – amely nagy porozitással és fajlagos felülettel párosul – és jobb optikai tulajdonságot érhetünk el [24], [35], [38]. Mezopórusos TiO₂-bevonatok egy lehetséges előállítási módjának lépéseit mutatja be a 7. ábra.



7. ábra: Mezopórusos TiO₂-bevonatok előállítása szol-gél eljárással [35].

Első lépésként előállítjuk a prekursorszolt, amelyhez a megfelelő komponenseket és közeget kell választanunk. A TiO₂ vízzel való nagy reaktivitása, valamint az EISA-módszer is a nem vizes közeget követeli meg, helyette kis szénatomszámú alkoholokat szoktak alkalmazni, elsősorban etanolt vagy izopropil-alkoholt. Prekursorvegyületként általában fémorganikus vegyületeket alkalmaznak, legelterjedtebbek a 3-4 szénatomos titán(IV)-alkoxidok [24], [35]. A prekursorvegyületek általános szerkezete és a két leggyakoribb képviselő a 8. ábrán látható.



8. ábra: TiO_2 prekursorvegyületek szerkezete. Bal oldalon egy általános Ti(IV) -alkoxid, középen és jobb oldalon rendre Ti(IV) -izopropoxid és Ti(IV) -izobutoxid szerkezeti képlete látható [23].

A TiO_2 prekursorszol készítéséhez inhibitorként kelátképzőt, elsősorban acetilacetont (pentán-2,4-dion) szokás alkalmazni, pórusképző anyagok terén pedig a triblokk kopolimerek a legjellemzőbbek (Pluronic család), és természetesen egy kevés víz is kell a reakció lejárásához és az EISA-módszerhez. Emellett előfordulhat, hogy savat (vagy lúgot) is hozzáadnak a reakcióelegyhez katalizátorként [24], [35].

Második lépés a vékonyréteg leválasztása a szubsztrátumra. Sokszor alkalmaznak transzparens hordozókat, például üveget, illetve jó optikai jellemzőkkel rendelkező műanyagokat is, hogy kihasználják a bevonatok kiváló optikai tulajdonságait [47]. A 7. ábra a *dip coating* technikával történő bevonatképzést szemlélteti, azonban a 2.2 fejezetben felsorolt bármelyik módszer alkalmas bevonatok kialakítására.

Harmadik lépésként, ha fontos a szabályos szerkezet és a nagy porozitás, utólagos öregítési folyamatnak vethetjük alá a pórusképző anyagot tartalmazó bevonatokat. TiO_2 esetén különböző relatív vízgőznyomás alkalmazható, értelemszerűen kisebb érték esetén hosszabb ideig tart az öregedési folyamat. Azonban a szakirodalomban kifejezetten károsnak ítélik a túl magas páratartalmat, ugyanis a bevonat szerkezetének kolloid méretskálán zajló rendeződését korlátozza a túlzott vízfelvétel, inkább a hosszabb öregedési folyamatot javasolják [35].

Végül a bevonatokat magas hőmérsékleten kondicionálják, amely magába foglalja a 7. ábra utolsó két lépését. Hőkezelés során először elpárolog a maradék diszperziós közeg, befejeződnek a kondenzációs folyamatok és a különálló részecskék kovalens kötással összekapcsolódnak (kondicionálás), miközben a felesleges víz távozik. A megfelelő hőmérséklet elérése után, amely rendszerint $250\text{--}350\text{ }^\circ\text{C}$, megkezdődik a pórusképző anyag degradációja, amely gáz formájában távozik a bevonatokból. Végül megindul az anyag kristályosodása is, amely a TiO_2 esetén különösen fontos a fotokatalitikus és fotovoltaiikus felhasználás szempontjából. A TiO_2 -nak négyféle kristálmódosulata ismert: rutil, anatáz,

brookit és $\text{TiO}_2(\text{B})$, melyek közül az anatáznak legjelentősebb a fotoaktivitása, így kialakítása döntő fontosságú a megfelelő hatékonyság elérése végett. Keletkezését $400\text{ }^\circ\text{C}$ fölé becsülik [23], [38].

2.6.2 Fotokatalitikus hatás

Kutatómunkám során fő célom az volt, hogy TiO_2 -bevonatok fotokatalitikus hatását tanulmányozzam. A szakirodalomban két fő módszer szerint járnak el: a bevonatokat adott koncentrációjú színezékkoldatba merítik, oldatban sugározzák be UV- vagy látható fénnel, és az oldat színezékkoncentrációjának csökkenését mérik; vagy a bevonat pórusaiba impregnálják a színezékmolekulákat, majd szilárd-levegő határfelületen sugározzák be és mérik a pórusokban adszorbeált színezékmennyiség csökkenését [48]. Erre a célra különböző színezékeket, például metilénkéket vagy rodamin 6G-t (R6G) használnak. A továbbiakban a R6G színezék tulajdonságait és bomlási kinetikáját ismertetem.

A R6G abszorbancia spektrumán két viszonylag nagy elnyelést mutató csúcsot lehet megkülönböztetni: az 533 nm környékén lévő csúcs az R6G monomer formájára, míg az 500 nm körüli elnyelési csúcs a H-dimernek nevezett aggregátumra jellemző. A szakirodalomban a R6G színezék e két formájának bomlásával foglalkoznak részletesebben. A H-dimer bomlását pszeudo-elsőrendű kinetikával szokás leírni, amelyet a következő (13) alakban írhatunk fel [48]:

$$\ln \frac{A_d}{A_{d0}} = -k_d t \quad (13)$$

ahol A_d az adott időpillanatban mért dimer abszorbancia csúcsmaximuma, A_{d0} a 0. időpillanatban mért, kezdeti dimer abszorbancia csúcsmaximum, k_d a reakciósebességi együttható, t pedig a mérés során eltelt idő. A monomer bomlására ez a megközelítés nem alkalmas, általában a Julson-Ollis-féle kétlépcsős konszekutív reakcióval közelítik [48].



ahol k_{m1} és k_{m2} reakciósebességi állandók. A dimerhez hasonlóan, a (14) reakció kifejezhető a monomer adott időpillanatban mért abszorbancia csúcsmaximumának (A) és a kezdeti abszorbancia csúcsmaximumának (A_0) hányadosával, amelyet relatív abszorbanciának nevezünk (15).

$$\frac{A}{A_0} = \left(\frac{ak_{m1}}{k_{m2} - k_{m1}} \right) (\exp(-k_{m1}t) - \exp(-k_{m2}t)) + \exp(-k_{m1}t) \quad (15)$$

ahol a a köztitermék és a színezék moláris abszorpciós együtthatójának a hányadosa [48].

Amennyiben a TiO_2 -bevonatot közvetlenül üveghordozóra visszük fel, akkor a magas hőmérsékletű kondicionálás során az üvegből a nátrium-ionok a TiO_2 -bevonat felszínére diffundálnak, amely drasztikusan lecsökkenti annak fotokatalitikus hatását [49]. Ezt a hatást vízgőz-atmoszférában öregített mezopórusos TiO_2 -bevonatokban is kimutatták [50], ennek elkerülése végett az üveghordozót védőréteggel kell bevonni, mielőtt TiO_2 -ot képeznénk rá. Ezen felül a TiO_2 önmagában csak UV-sugárzás hatására mutat fotokatalitikus hatást, látható hullámhossz-tartományban nem [12-14]. Azonban ezt a tulajdonságot a természetes fényben levő energia minél hatékonyabb átalakításához előnyös kiterjeszteni a látható hullámhossz-tartományba. Ennek egy lehetséges módja az adalékolás, azon belül is többféle anyagból válogathatunk. Elterjedt a TiO_2 adalékolása nitrogénnel egészen különböző megközelítésekből [12], [51], továbbá ezüsttel való adalékolása, amelynek nem utolsó sorban az antibakteriális hatása is nagy érdeklődésnek örvend [13], [14]. Ezen felül egyes színezékmolekulák, például a R6G is képes színezékérzékenyítő hatása révén a TiO_2 fotokatalitikus aktivitását a látható régióba terelni, amelynek előnyeit a színezékérzékenyített napelemekben hasznosíthatják [48].

2.6.3 Toxicitás

A TiO_2 -nak számos hasznos tulajdonsága és még annál is több alkalmazási lehetősége van [14], [15], ráadásul makroszkopikusan biokompatibilisnek és környezetbarátnak tekintik [52]. Ezzel ellentétben az utóbbi néhány évben felkerült a lehetséges rákkeltő anyagok listájára (majd le is vették onnan), de nem teljesen alaptalanul. Nanorészecske formájában meglehetősen mérgező, ugyanis nanoméretű szálló por formájában a tüdőbe bekerülve károsíthatja azt, lenyelve bekerül a véráramba és felgyülemlik a szervekben, ezáltal betegségek iniciátoraként szolgálhat. Azonban nagy előnye, hogy dermálisan nem szívódik fel, tehát bőrrel érintkezve veszélytelen. A felsorolt káros hatások nem csak a TiO_2 -ra vonatkoznak, hanem általánosan a nanorészecskékre, ezért a nanotechnológia fejlődésével egyre nagyobb figyelmet kell fordítanunk annak körütekintő felhasználására [9], [53].

3. Részletes célkitűzés

Az irodalmi áttekintés alapján látható a TiO_2 -bevonatok sokoldalúsága, azok jövőt megalapozó felhasználási lehetőségei, amelyek számos aktuális problémára megoldást kínálnak. Célom olyan mezopórusos TiO_2 -bevonatok előállítása szol-gél eljárással, amelyek nem csupán több fényt juttatnak át szilárd, transzparens hordozójukon a bevonat nélküli képviselőikhez mérten, hanem képesek szennyeződések adszorbeálására, ezen felül fotonok hatására katalizálják is azok lebomlását. A kutatócsoportban már létező, de még nem kielégítő eredményt szolgáltató, fotokatalitikus hatású és fényáteresztést növelő bevonatokat eredményező eljárást kívánom kiegészíteni oly módon, hogy célzottan a fotokatalitikus hatást növelje meg. Erre a célra a TiO_2 -ot ezüsttel adalékolom. Emellett tervezem a megnövekedett fényáteresztést eredményező utólagos kolloid öregítési folyamat továbbfejlesztését, hatékonyságának növelését a folyamat idejének lecsökkentésén keresztül. További célom, hogy az adalékolás úgy növelje meg a fotokatalitikus hatást, hogy közben ne csökkenjen számottevően a bevonatok fényáteresztése. Ehhez a bevonatok ezüsttartalmának a fotokatalitikus aktivitásra és fényáteresztésre gyakorolt hatását kívánom vizsgálni, amely alapján meghatározom az optimális ezüstmennyiséget.

A terveim megvalósításához mezopórusos TiO_2 -bevonatokat állítok elő Pluronic P123 pórusképző anyag felhasználásával elsősorban kompakt szilika (kSiO_2) nanoréteggel borított, illetve kSiO_2 -bevonat nélküli mikroszkóp tárgylemezeken *dip coating* technikával. Az üveghordozó és a TiO_2 -bevonat közé kialakított kSiO_2 -réteg védőbevonatként szolgál az üvegben található alkálifém-ionokkal szemben, ugyanis azok a minta hőkezelése során a TiO_2 -bevonatba és annak felületére migrálnak, és katalizátorméregként gátolják a fotokatalitikus hatást. A fényáteresztés növelése érdekében a pórusképző anyagot tartalmazó TiO_2 -bevonatokat ammóniatartalmú vízgőztérben öregítem, amely TiO_2 esetében a szakirodalom számára újdonság. A fotokatalitikus hatás növeléséhez a TiO_2 -bevonatok pórusrendszerébe ezüst-ionokat impregnálok, amelyeket magas hőmérsékleten fém ezüstté redukálok a kívánt hatás elérése érdekében. Részletesen vizsgálni kívánom a pórusrendszerbe impregnált ezüst mennyiségének hatását a fényáteresztésre és a fotoaktivitásra UV és látható hullámhossz-tartományban, valamint összehasonlítom azokat csupasz üveghordozóra felvitt bevonatokra és gőztérben nem öregített mintákra nyert eredményekkel is.

A mintákat először optikai vizsgálatoknak vetem alá, és felveszem azok transzmittancia spektrumait. Ezen mérésből származó adatokból fogom meghatározni a törésmutatót, rétegvastagságot, porozitást, valamint az átlagos transzmittancia-növekedést is a látható

hullámhossztartományban, amely a bevonatok fényátersztést növelő hatását mutatja a csupasz hordozóhoz képest. A fotokatalitikus hatást a pórusos bevonatokban adszorbeálódott rodamin 6G színezék UV- és látható fény okozta, szilárd-levegő határfelületen végbemenő bomlásának nyomon követésével fogom meghatározni. Ehhez spektrofotométerrel felveszem az abszorbancia spektrumokat, és azok időbeli változásával számszerűsítem a fotoaktivitás mértékét.

4. Kísérleti rész

4.1 Felhasznált anyagok és eszközök

4.1.1 Felhasznált anyagok

- Ultratiszta víz (Adrona Integrity+, Fajlagos ellenállás: 18,2 MΩcm)
- Izopropil-alkohol (Reanal Labor, 99,7 %, for analysis)
- Ultra mosogatópor (DunaChem Kft.)
- Kénsav (Carlo Erba, 96 %, for analysis)
- Etanol (Lach-Ner, 98 %, G.R. ISO)
- Pluronic P123 triblokk kopolimer (Sigma-Aldrich, for analysis)
- Titán(IV)-izopropoxid (Acros Organics, 98+ %, for analysis)
- Pentán-2,4-dion (Acros Organics, 99+ %, for analysis)
- Tetraetil-ortoszilikát (Acros Organics, 98 %, for analysis)
- Sósav (Carlo Erba, 37 %, for analysis)
- Rodamin 6G színezék (Sigma-Aldrich, 95 %, for analysis)
- Ammónia oldat (Lach-Ner, 25 %, for analysis)
- Ezüst-nitrát (Lach-Ner 96 %, for analysis)

4.1.2 Felhasznált eszközök

- Üveghordozó (epredia, 76 × 26 mm mikroszkóp tárgylemez)
- Exszikkátor a gőztérben történő utókezeléshez
- Mágneses keverő és keverőmag
- Automata pipetták
- Üvegeszközök
- Vegyszereskanál, spatula, csipesz
- Iratsipeszek
- Papírvatta

4.1.3 Alkalmazott műszerek

- Analitikai mérleg (Kern ABJ 120-4NM)
- Ultrahangos fürdő (Simex, Elma, S 15 H Elmasonic)
- Termosztáló szekrény (Pol-Eco apartura)

- Réteghúzó készülék (Plósz Mérnökiroda Kft.)
- Spektrofotométer (Analytik Jena Specord 200)
- Szárítószekrény (Memmert BASIC)
- Kemencék (Nabertherm Controller B 170, Nabertherm B 180)
- UV lámpa (Sylvania BL368, UV-A, Teljesítmény: 20 W)
- LED lámpa (GE 93845, Teljesítmény: 57 W)
- Stopper (Casio karóra)

4.2 Kísérleti eljárások és módszerek

4.2.1 Hordozók tisztítása

Az üveghordozókat először izopropil-alkohollal leöblítettem, kevés izopropil-alkohollal átitatott papírvattával megtöröltem, majd ismét leöblítettem izopropil-alkohollal. Ezután desztillált vízzel alaposan leöblítettem, majd Ultra mosogatóporos vízbe mártottam és áztattam néhány másodpercig. Utána kivettem és desztillált vízzel leöblítettem a korábban leírt módon. Ezt követően 10 tömegszázalékos vizes kénsavoldatba helyeztem néhány másodpercre, amely után ultratiszta vízzel öblítettem le, végül 70 °C-os szárítószekrénybe tettem teljes

4.2.2 SiO₂ prekursor szol előállítása kompakt bevonatokhoz [54]

Kompakt SiO₂ (kSiO₂) bevonatok előállításához szükséges prekursor szolhoz egy főzőpohárba mérőhenger segítségével bemértem 38,5 ml etanolt, kevertetés közben hozzáadtam szintén mérőhengerből 10 ml 0,1 M vizes sósavoldatot, végül mérőhenger segítségével hozzáadtam 31 ml tetraetil-ortoszilikátot. Az előállítást laboratóriumi hőmérsékleten végeztem. 1 óra kevertetés után 25 °C-os termosztálószekrénybe helyeztem, és legalább egy napig pihentettem felhasználás előtt.

4.2.3 TiO₂ prekursor szol előállítása mezopórusos bevonatokhoz [54]

A TiO₂ prekursor szol készítéséhez egy főzőpohárba analitikai mérlegen bemértem 2,5 g Pluronic P123 pórusképző anyagot, majd mérőhenger segítségével hozzámértem 25 ml etanolt és kevertetés közben feloldottam. Ezután mérőhengerben kimértem és hozzáöntöttem 3,75 ml titán(IV)-izopropoxidot, utána automata pipettával hozzácsepegtettem 1,25 ml pentán-2,4-diont, majd egy órán keresztül kevertettem. Utána automata pipettával 0,5 ml ultratiszta vizet adtam hozzá, 30 percre ultrahangos fürdőbe helyeztem, majd ismét egy órán át

kevertettem. Az előállítást laboratóriumi hőmérsékleten végeztem. Végül 25 °C-os termosztálószekrénybe helyeztem és három napon belül használtam fel.

4.2.4 Vékonyrétegek előállítása

A bevonatokat *dip coating* technikával állítottam elő 25 °C-os termosztálás mellett. A tiszta vagy kSiO_2 -bevonattal ellátott üveghordozót függőleges helyzetben adott sebességgel a prekürzorszolba merítettem, majd néhány másodperc után adott sebességgel húztam ki. A kSiO_2 -bevonatokat 6 cm/perc, míg a TiO_2 -bevonatokat 12 cm/perc sebességgel merítettem a prekürzorszolba és húztam ki onnan.

4.2.5 Pórusképző anyagot tartalmazó TiO_2 -bevonatok utókezelése ammónia vizes oldatának gőzterében

A bevonatok porozitásának növelése céljából a réteghúzást követően a pórusképző anyagot tartalmazó TiO_2 -bevonatokat exsikkátorba helyeztem, ahol rézdrótra függesztettem azokat iratesipeszek segítségével, majd óvatosan 250 ml 2 M ammóniaoldatot öntöttem az exsikkátor alsó részébe. Ezután az exsikkátort lezártam, és 4 órán keresztül állni hagytam.

4.2.6 Szol-gél bevonatok hőkezelése

Hőkezelés során a bevonatokat kemencében, magas hőmérsékleten kondicionáltam. A kSiO_2 -bevonatok esetén 450 °C-ot állítottam be 30 percre 20 perc felfűtési szakaszt követően. A TiO_2 -bevonatokat 480 °C-on 60 percig hőkezelttem, amelyet 90 perc felfűtés előzött meg.

4.2.7 TiO_2 -bevonatok impregnálása ezüst-nitrát oldattal

A bevonatok fotokatalitikus hatásának növelése, látható hullámhossz-tartományba való kiterjesztése céljából ezüsttel adalékoltam. Ehhez az ezüst-ionokat a bevonatok pórusrendszerébe kívántam juttatni. Két különböző, 0,03 M és 1 M koncentrációjú vizes ezüst-nitrát oldattal dolgoztam, amelyeket közvetlenül az impregnálás előtt készítettem el. Az oldatokat 25 ml-es mérőlombikokban készítettem el szilárd ezüst-nitrát felhasználásával. Az elkészült TiO_2 -bevonatokat a réteghúzó berendezés segítségével impregnáltam 25 °C-os termosztálás mellett. Függőleges helyzetben 1 cm/perc sebességgel merítettem az oldatba, 2 percig bent tartottam, 12 cm/perc sebességgel húztam ki, majd ultratiszta vízzel egyszer leöblítettem a minta mindkét oldalát. Az impregnált bevonatokat ezután 30 percre 60 °C-os szárítószekrénybe helyeztem, majd az ezüst-ionok fémmé redukálásához kemencébe tettem 450 °C-on 30 percre, amelyet 85 perc felfűtési szakasz előzött meg.

4.2.8 Bevonatok impregnálása R6G színezékoldattal

A fotokatalitikus aktivitás vizsgálatához a TiO_2 -bevonatok pórusrendszerébe színezékmolekulákat juttattam impregnálás útján. Ehhez először $2,5 \cdot 10^{-3}$ M vizes R6G törzsoldatot készítettem, amelyből egy méréshez 25 ml-t használtam fel. A törzsoldatot mérőhenger segítségével mértem ki, amelyhez automata pipettával 25 μl 25 w%-os ammóniaoldatot adtam. Az impregnálást a réteghúzó készülék segítségével végeztem 25 °C-os termosztálás mellett. A bevonatokat függőleges helyzetben a színezékoldatba merítettem 10 cm/perc sebességgel, 2 percig bent tartottam, 10 cm/perc sebességgel húztam ki, majd ultratiszta vízzel egyszer leöblítettem a minta mindkét oldalát. Végül a bevonatokat levegőn állni hagytam, ameddig meg nem száradtak.

4.2.9 Vizsgálati módszerek

4.2.9.1 Optikai tulajdonságok meghatározása

A bevonatok törésmutatóját és vastagságát UV-látható spektrofotometriával határoztam meg. A készüléket egyutas módban használtam, ehhez referenciaként az üres fényutat használtam. Mérés során felvettem a bevonatok transzmittancia spektrumait 350-1100 nm hullámhossz-tartományban 10 nm/s sebességgel 1 nm lépésközzel. A felvett spektrumok kiértékelését vékonyréteg-optikai modellek alapján, szoftveresen végeztem. A mintákról felvett transzmittancia spektrumokat először korrigáltam a csupasz, bevonatot még nem tartalmazó üveghordozók spektrumaival [55], és az így kapott adatsorokat betápláltam a programba és ábrázoltam. A spektrumon az általam kijelölt tartományra illeszttem a BME Kolloidkémia csoport számára Hild Erzsébet által fejlesztett függvények egyikét [41], [55]. Amennyiben a minta egy réteget tartalmazott, a *geodnew* függvényt alkalmaztam, két réteg esetén pedig a *hdouble2q* függvényt. Ezek a modellek azon a feltételezéseken alapszanak, hogy a szubsztrátum mindkét oldalán azonosak a rétegek, és amelyek nem nyelik el és nem szórják a (látható) fényt. Kétrétegű minták esetében a függvény tartalmazza mindkét réteg paramétereit, ebből az alsó réteg adatait előzetesen a *geodnew* függvény segítségével határoztam meg a felső réteget nem tartalmazó minta spektruma alapján. A függvények a vékonyréteg vastagságát és törésmutatóját iterációval számolták ki, emellett más paraméterekkel is operáltak:

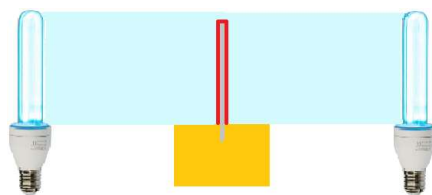
- p_1 : a hordozó törésmutatója, értéke az alkalmazott üveghordozó esetén 1,52 volt.
- p_2 : a hordozó diszperziós faktora, amely a törésmutató hullámhosszfüggését adja meg. Az illesztés során az üveghordozó diszperziós faktorát 0,3 értéken rögzítettem.

- q : a vékonyréteg diszperziós faktora, amely kezdő értékének 0-t állítottam be, de a jobb illeszkedés érdekében nem rögzítettem. Az iteráció végén csak a pozitív értékét fogadtam el, negatív esetben 0-ra állítottam.
- g : a réteg mélyégi inhomogenitását jellemzi, értéke ideális esetben, homogén rétegre 1. Értékét nem rögzítettem, viszont csak az 1-hez közeli eredményeket fogadtam el.
- kk : a spektrométer lámpája intenzitásának állandóságára vonatkozó paraméter, értéke az illesztések során állandó, 1 volt.

A $hdouble2q$ függvényben a fent felsorolt paraméterek közül a g hiányzik, azonban két q (q_1 és q_2) paramétert tartalmaz külön a két rétegre vonatkozóan. Az értékelés során ügyeltem arra, hogy az illesztett függvény adatainak fizikai tartalma reális érték legyen, illetve az illeszkedés jóságát jellemző redukált χ^2 értéke a 10^{-7} - 10^{-8} nagyságrendbe essen. Az adatok átlagát és szórását legalább négy párhuzamos minta kiértékelésével határoztam meg.

4.2.9.2 Fotokatalitikus aktivitás mérése

A minták színezéssel való impregnálása előtt és után UV-látható spektrofotometriával felvettem azok abszorbancia spektrumait 350-1100 nm hullámhossz-tartományban, 10 nm/s sebességgel és 1 nm lépésközzel. Ezt követően a mintákat lapjukra merőlegesen, két oldalról besugároztam UV- vagy látható fényű lámpákkal a 9. ábrán látható módon. A minták besugárzását környezeti fénytől teljesen elzárt dobozban, levegőn végeztem. Az UV lámpák teljesítménye 20 W és UV-A típusúak, és távolságuk a mintától 18 cm volt. A látható fényű lámpák teljesítménye 57 W, LED típusúak és 24 cm távolságban voltak rögzítve a bevonatoktól. A besugárzást 120 percen keresztül végeztem, amelyet 2, 6, 10, 20, 40, 60, 90 és 120 percnél megszakítottam azért, hogy felvegyem a bevonatok abszorbancia spektrumait.



9. ábra: Fotokatalitikus aktivitás mérésének elvi elrendezése.

Kiértékelés során a színezéket tartalmazó bevonatok abszorbancia spektrumaiból levontam a színezék nélküli bevonatok spektrumát, majd az így kapott spektrumokról leolvastam a színezék monomer formájához tartozó csúcs maximumát, végül az egyes időpillanatokban mért csúcsmaximumokat leosztottam a kezdeti, 0. időpontban leolvasott csúcsmaximummal. Az ily módon kapott relatív abszorbancia értékeket az idő függvényében ábrázoltam.

5. Kísérleti eredmények és értékelésük

5.1 Jelölésmagyarázat

Munkám során az ezüsttartalomnak, az ammóniatartalmú gőztérben való kolloid öregítés alkalmazásának és a kSiO_2 -bevonat jelenlétének hatását vizsgáltam a bevonatok fényáteresztésére és fotokatalitikus aktivitására. A minták jelölésében a hordozót és a vékonyrétegeket sorrendben, „/” jellel elválasztva tüntetem fel (például $\ddot{\text{U}}\text{veg}/\text{kSiO}_2$), az alább felsorolt utólagos kezeléseket pedig az előállítás sorrendjében, kötőjellel kapcsolom hozzá. A vizsgált utólagos kezelések jelölése a következő:

- 4 óra öregítés ammóniatartalmú gőztérben: $\text{NH}_3^{4\text{h}}$
- különböző ezüsttartalom a bevonatok 0,03 M, illetve 1 M ezüst-nitrát oldattal való impregnálása után: $\text{Ag}^{0,03\text{M}}$, $\text{Ag}^{1\text{M}}$

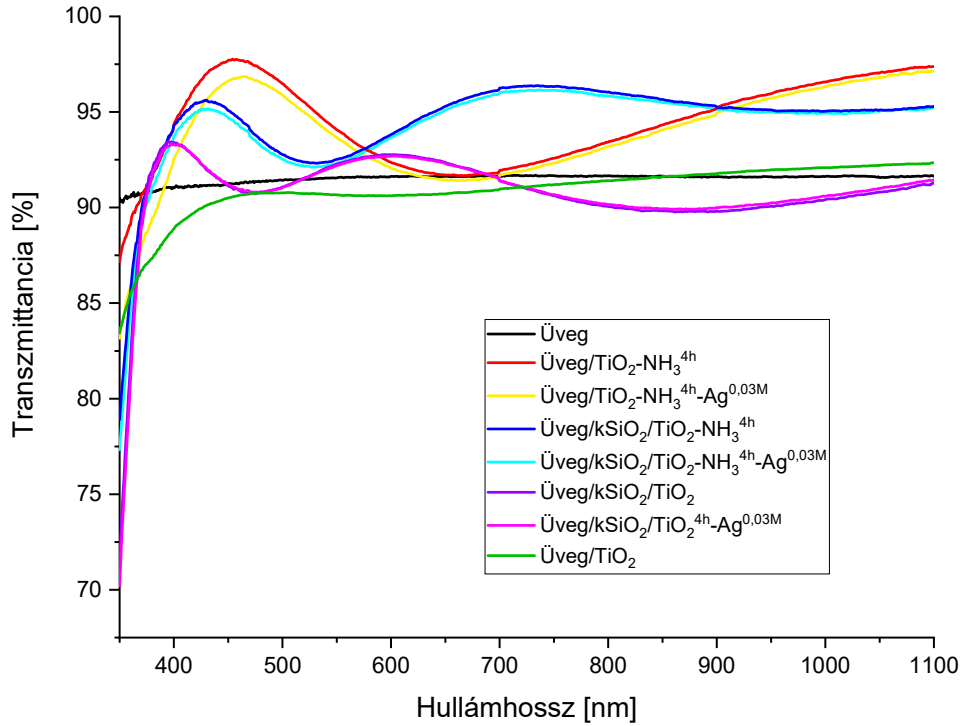
A paramétereket kombinálva az alább felsorolt mintatípusokat vizsgáltam.

- $\ddot{\text{U}}\text{veg}/\text{kSiO}_2/\text{TiO}_2$
- $\ddot{\text{U}}\text{veg}/\text{kSiO}_2/\text{TiO}_2\text{-Ag}^{0,03\text{M}}$
- $\ddot{\text{U}}\text{veg}/\text{kSiO}_2/\text{TiO}_2\text{-NH}_3^{4\text{h}}$
- $\ddot{\text{U}}\text{veg}/\text{kSiO}_2/\text{TiO}_2\text{-NH}_3^{4\text{h}}\text{-Ag}^{0,03\text{M}}$
- $\ddot{\text{U}}\text{veg}/\text{kSiO}_2/\text{TiO}_2\text{-NH}_3^{4\text{h}}\text{-Ag}^{1\text{M}}$
- $\ddot{\text{U}}\text{veg}/\text{TiO}_2$
- $\ddot{\text{U}}\text{veg}/\text{TiO}_2\text{-NH}_3^{4\text{h}}$
- $\ddot{\text{U}}\text{veg}/\text{TiO}_2\text{-NH}_3^{4\text{h}}\text{-Ag}^{0,03\text{M}}$

A fotokatalitikus aktivitást külön UV-, illetve látható tartományban vizsgáltam, ezért a vonatkozó fejezetekben (5.3) a fent felsorolt jelöléseket „UV-”, illetve „VIS-” előtaggal egészítem ki. Továbbá a mezopórusos TiO_2 -ot a továbbiakban „mp TiO_2 ”-ként fogom jelölni.

5.2 Kialakított minták fényáteresztése

A 10. ábrán a vizsgált mintatípusok 0,03 M ezüst-nitrát oldattal való impregnálás előtt és az után felvett transzmittancia spektrumai láthatók. Referenciaként egy csupasz üveghordozó (fekete görbe), valamint egy közvetlenül üvegre felvitt és utókezelésben nem részesült (zöld) mintát is ábrázoltam.



10. ábra: *mpTiO₂-bevonatok ezüsttartalmának hatása a fényáteresztésre: spektrumok ezüst impregnálás előtt és után 0,03 M ezüst-nitrát oldat felhasználásával.*

A 10. ábrán az összetartozó görbék nagyjából együtt futnak, amelyből arra következtethetünk, hogy kevés, 0,03 M ezüst-nitrát oldat esetén csak kis mértékben csökken a bevonatok fényáteresztése, illetve az ammónia vizes oldatának gőztérében nem öregített minták (lila és rózsaszín görbe) esetén szinte alig változik. Az ezüst fényáteresztésre gyakorolt hatása feltehetően kapcsolatban áll a TiO₂-bevonatok porozitásával, ugyanis az ammóniás gőztérben öregített bevonatok a nem kezelt mintákhoz képest jóval nagyobb porozitással bírnak (1. táblázat). A vékonyréteg-optikai modellek illesztésével kapott törésmutató, rétegvastagság, porozitás, valamint az átlagos transzmittancia-növekmény az 1. táblázatban szerepelnek.

A táblázatban szereplő (effektív) törésmutatót és rétegvastagságot vékonyréteg-optikai modell illesztésével határoztam meg, a porozitást pedig a törésmutatóból számoltam ki a Lorentz-Lorenz formulával [56]:

$$p = \frac{\frac{n_s^2 - 1}{n_s^2 + 2} - \frac{n_{eff}^2 - 1}{n_{eff}^2 + 2}}{\frac{n_s^2 - 1}{n_s^2 + 2} - \frac{n_l^2 - 1}{n_l^2 + 2}} \quad (9)$$

ahol p a porozitás, n_{eff} , n_s és n_l pedig a bevonat, a tömör TiO₂, illetve a levegő törésmutatója.

A fényáteresztést az átlagos transzmittancia-növekménnyel (ÁTN) jellemeztem, amely megadja a bevonatok többlet transzmittanciáját a csupasz hordozóéhoz képest. Az ÁTN a

gyakorlatban a bevont és a csupasz hordozó transzmittanciájának különbségével adható meg. Mivel az egyes hullámhosszokon eltér a különbség, ezért egy adott tartományban átlagértéket számolhatunk. A táblázatban szereplő ÁTN értékeket a látható tartományban, azaz 400-800 nm között határoztam meg az alábbi egyenlet szerint:

$$\text{ÁTN} = \frac{\sum_{i=400}^{800} (T_{\text{minta}} - T_{\text{szub}})}{400} \quad (10)$$

ahol T_{minta} és T_{szub} a bevont és a csupasz hordozó transzmittanciája. Fontos megjegyezni, hogy a fényáteresztést mindegyik réteg törésmutatója és vastagsága befolyásolja (2.4 fejezet), azaz a kSiO_2 tulajdonságai is. A táblázatban feltüntetett minták kSiO_2 -rétegeinek törésmutatója $1,4282 \pm 0,0015$, vastagsága pedig 193 ± 3 nm.

1. táblázat: mpTiO_2 -bevonatok vékonyréteg-optikai illesztésből kapott fizikai mennyiségei. n : törésmutató; d : rétegvastagság; p : porozitás; ÁTN: átlagos transzmittancia-növekmény.

Minta	n [-]		d [nm]		p [%]		ÁTN [%]	
	Átlag	Szórás	Átlag	Szórás	Átlag	Szórás	Átlag	Szórás
Üveg/ TiO_2	1,5403	0,0010	155	4	49	0	-1,08	0,06
Üveg/ TiO_2 - $\text{NH}_3^{4\text{h}}$	1,3407	0,0041	248	4	66	0	2,40	0,08
*Üveg/ TiO_2 - $\text{NH}_3^{4\text{h}}$ - $\text{Ag}^{0,03\text{M}}$	-	-	-	-	-	-	1,82	0,05
Üveg/ kSiO_2 / TiO_2 - $\text{NH}_3^{4\text{h}}$	1,3763	0,0044	204	3	63	0	3,25	0,07
*Üveg/ kSiO_2 / TiO_2 - $\text{NH}_3^{4\text{h}}$ - $\text{Ag}^{0,03\text{M}}$	-	-	-	-	-	-	2,85	0,10
Üveg/ kSiO_2 / TiO_2	1,5105	0,0023	136	1	51	0	0,17	0,15
*Üveg/ kSiO_2 / TiO_2 - $\text{Ag}^{0,03\text{M}}$	-	-	-	-	-	-	0,18	0,17
**Üveg/ kSiO_2	1,4282	0,0015	193	3	-	-	-	-

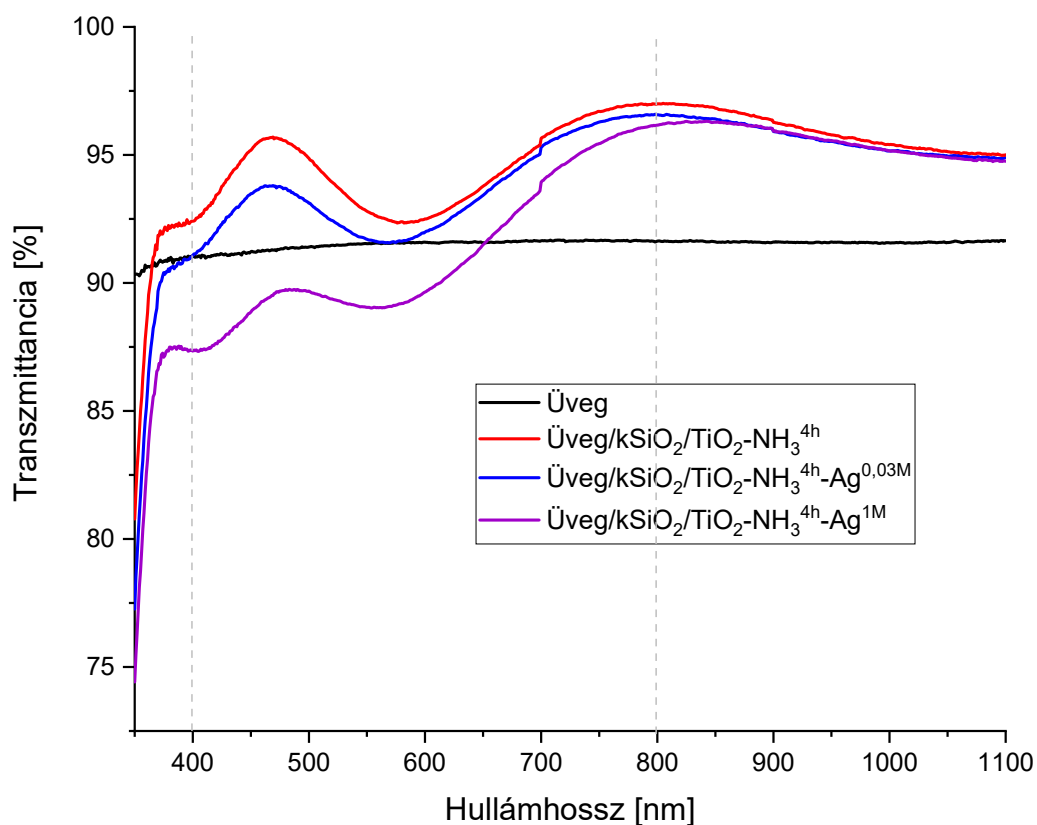
* Ezüstöt tartalmazó bevonatok esetében a vékonyréteg-optikai modell nem alkalmazható.

** Nem számoltam porozitást és ÁTN-t.

Az 1. táblázatban látható, hogy az ammóniás gőztérben zajló kolloid öregedési folyamat hatására a bevonat effektív törésmutatója nagy mértékben lecsökken, ezzel párhuzamosan több, mint másfélszeresére növekszik a TiO_2 -bevonat vastagsága, és porozitása is jelentősen megnövekszik. Emellett a fényáteresztése is számottevően nagyobb értéket ér el. A kSiO_2 -rétegen levő, nem öregített minták ÁTN értéke alig haladja meg a 0-át, sőt, a szórása közel azonos azzal, ezért gyakorlatilag nincs fényáteresztést növelő hatása. A kSiO_2 -réteg nélküli,

nem öregített minták transzmittanciája pedig végig az üveg transzmittanciája alatt fut, ezért ÁTN értéke is nagy negatív értéket vesz fel. Tehát öregítés nélkül nem, hogy nem növekszik a fényáteresztés, hanem láthatóan rontja is azt a csupasz, bevonat nélküli hordozóhoz viszonyítva (a mezoporozitás ellenére). Az öregített minták közül a kSiO_2 -réteget tartalmazó és a kSiO_2 nélküli mintákat összevetve pedig megállapíthatjuk, hogy kSiO_2 -réteg nélkül még kisebb törésmutatóhoz és nagyobb rétegvastagsághoz juthatunk, valószínűleg a TiO_2 eltérő kölcsönhatásokat alakít ki az üveggel és a kSiO_2 -val. Továbbá az ezüst jelenléte nagyobb mértékben csökkenti az üveggel érintkező TiO_2 -bevonat fényáteresztést növelő hatását, mint kSiO_2 esetén. Ez alapján feltételezhetjük, hogy a porozitás mértéke is befolyásolja ezt a hatást. Tehát az 1. táblázat adatai arra engednek következtetni, hogy az ammóniás gőztérben zajló kolloid öregedési folyamat a pórusok kitágulásához vezet, amely megnöveli a rétegvastagságot, ezzel párhuzamosan csökkenti a bevonat effektív törésmutatóját, amely nagyobb fényáteresztést eredményez. Feltehetően a gőztérben levő ammónia és vízgőz hatására a pórusképző anyag micellákba rendeződik, amely a pórustér fogat növekedéséhez vezet.

A 10. ábra és az 1. táblázat alapján beláthatjuk, hogy az ezüst csökkenti a mpTiO_2 -bevonatok fényáteresztését, és további érdekes információkhoz juthatunk, ha nagyobb ezüsttartalom hatását is megvizsgáljuk. Az impregnáláshoz használt ezüst-nitrát oldat koncentrációjának a fényáteresztésre gyakorolt hatását a 11. ábra szemlélteti. Látható, hogy a 10. ábrától kicsit eltérnek a spektrumok, és megjelent egy új maximum is. Ennek oka az, hogy a köztes kSiO_2 -bevonat mintegy 40 nm-rel vastagabb, mint korábban ($n = 1,4331 \pm 0,0016$; $d = 234 \pm 5$ nm). A TiO_2 -bevonatok törésmutatója és vastagsága viszont hasonló a korábbi eredményekhez ($n = 1,3824 \pm 0,0046$; $d = 193 \pm 2$ nm). Feltehetően a kSiO_2 prekürzorszol elkészítése és a bevonatképzés között eltelt idő okozza a különbséget, ugyanis a szolok jellemzői állás hatására változnak, vélhetően kolloid öregedési folyamat következtében, amely tapasztalataim szerint vastagabb bevonatokat eredményez azonos réteggépzési paraméterek alkalmazása mellett. Az 1. táblázat és 10. ábra esetén az elkészítés idejétől mérve egy héten belül állítottam elő a kSiO_2 -bevonatokat, míg a 2. táblázat és 11. ábra esetében három hét után.



11. ábra: Ammóniatartalmú vízgőztérben öregített, $k\text{SiO}_2$ védőréteggel kialakított mpTiO_2 -bevonatok transzmittanciájának változása az ezüsttartalom növelésének hatására. Az ezüsttartalmú bevonatok 0,03 M, illetve 1 M ezüst-nitrát oldat felhasználásával készültek.

2. táblázat: Ammóniatartalmú vízgőztérben öregített, $k\text{SiO}_2$ védőréteggel kialakított mpTiO_2 -bevonatok fényáteresztésének változása az ezüsttartalom növelésének hatására. Referenciaként egy nem utókezelt minta eredményeit is feltüntettem. ÁTN: átlagos transzmittancia-növekmény.

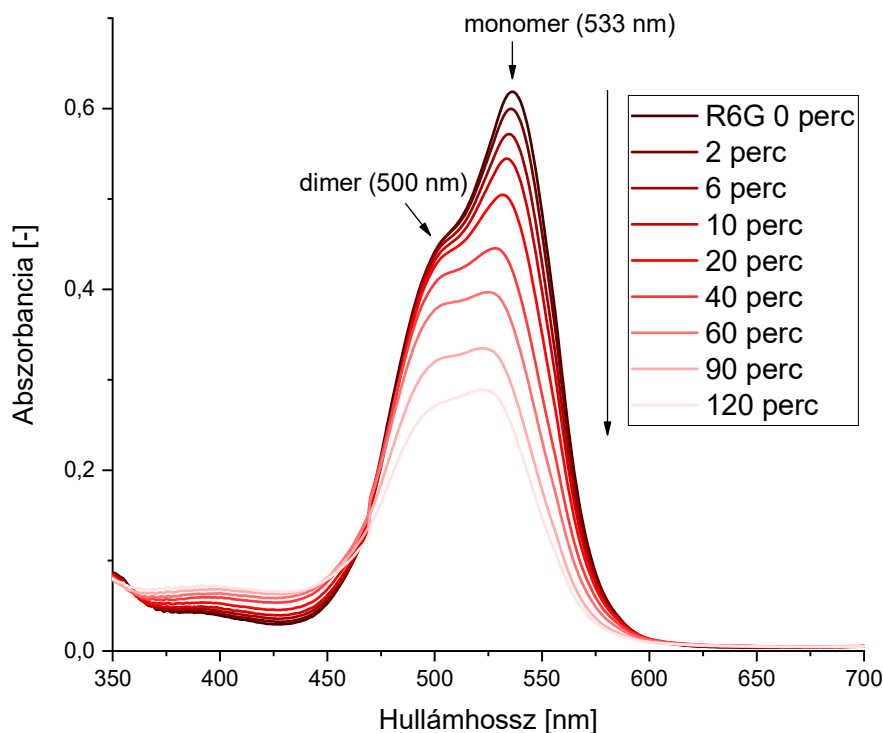
Minta	ÁTN [%]	
	Átlag	Szórás
Üveg/ $k\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$	0,17	0,15
Üveg/ $k\text{SiO}_2/\text{TiO}_2\text{-NH}_3^{4\text{h}}$	2,97	0,08
Üveg/ $k\text{SiO}_2/\text{TiO}_2\text{-NH}_3^{4\text{h}}\text{-Ag}^{0,03\text{M}}$	1,48	0,53
Üveg/ $k\text{SiO}_2/\text{TiO}_2\text{-NH}_3^{4\text{h}}\text{-Ag}^{1\text{M}}$	0,10	0,87

A 11. ábra és a 2. táblázat azt mutatja, hogy az ezüsttartalom növelésével a látható tartományban drasztikusan csökken a minták transzmittanciája, különösen a 380-600 nm-es szakaszon. Az 1 M ezüst-nitrát oldattal impregnált minták esetén a nulla közeli átlag és az annál nagyobb szórás rávilágít arra, hogy egyes minták csökkentették a fényáteresztést a csupasz hordozóhoz viszonyítva (negatív ÁTN). A 2. táblázatban referenciaként az 1. táblázatban is

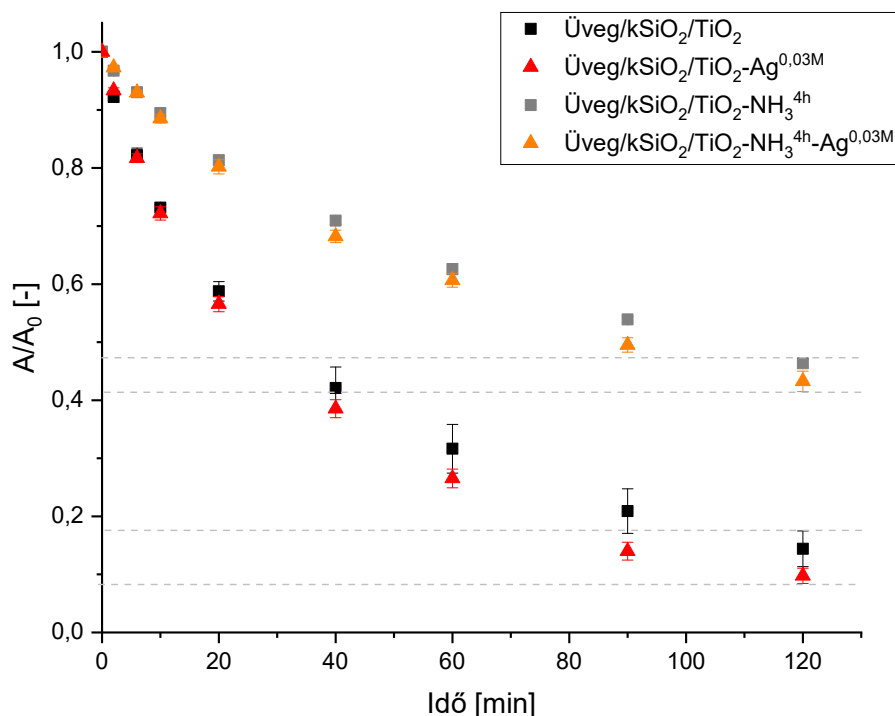
megtalálható Üveg/kSiO₂/TiO₂ minta fényátersztését is feltüntettem, amely alapján arra következtethetünk, hogy az ammóniatartalmú gőztérben nem öregített mintákhoz képest vannak olyan gőztérben öregített és ezüsttartalmú bevonatok ($\text{-NH}_3^{4\text{h}}\text{-Ag}^{0,03\text{M}}$), amelyek kifejezetten növelik a fényátersztést. Mégpedig ez a kisebb ezüsttartalomnál következik be. Ebből adódóan, ha meg kívánjuk őrizni a TiO₂-bevonatok fényátersztést növelő tulajdonságát, érdemes lehet kisebb koncentrációjú ezüst-nitrát oldattal impregnálni, azonban a bevonatok ezüsttartalma a fotokatalitikus hatást is befolyásolhatja. Az ezüsttartalom fotokatalitikus aktivitásra gyakorolt hatását a következő fejezetben fogom feltárni.

5.3 Mezopórusos TiO₂-bevonatok fotokatalitikus aktivitása

A különböző típusú (adalékolt, nem adalékolt, ammónia gőztérében kezelt, illetve nem kezelt) TiO₂-bevonatok fotokatalitikus aktivitását a minták pórusrendszerébe impregnálással bejuttatott R6G színezékmolekulák időbeli abszorbancia-csökkenésével jellemeztem UV- és látható fényű besugárzás mellett, szilárd-levegő határfelületen. A relatív abszorbancia (A/A_0) a színezék monomer csúcsának (kb. 533 nm) adott pillanatban mért abszorbancia maximumának (A) és a 0. időpillanatban felvett csúcsmaximum (A_0) hányadosa, amely megadja, hogy az egyes időpillanatokban az eredeti abszorbancia, avagy színezék mennyiség hányad része maradt a vizsgált bevonatban. Az abszorbancia-csökkenés folyamatára egy tipikus példa a 12. ábrán látható.

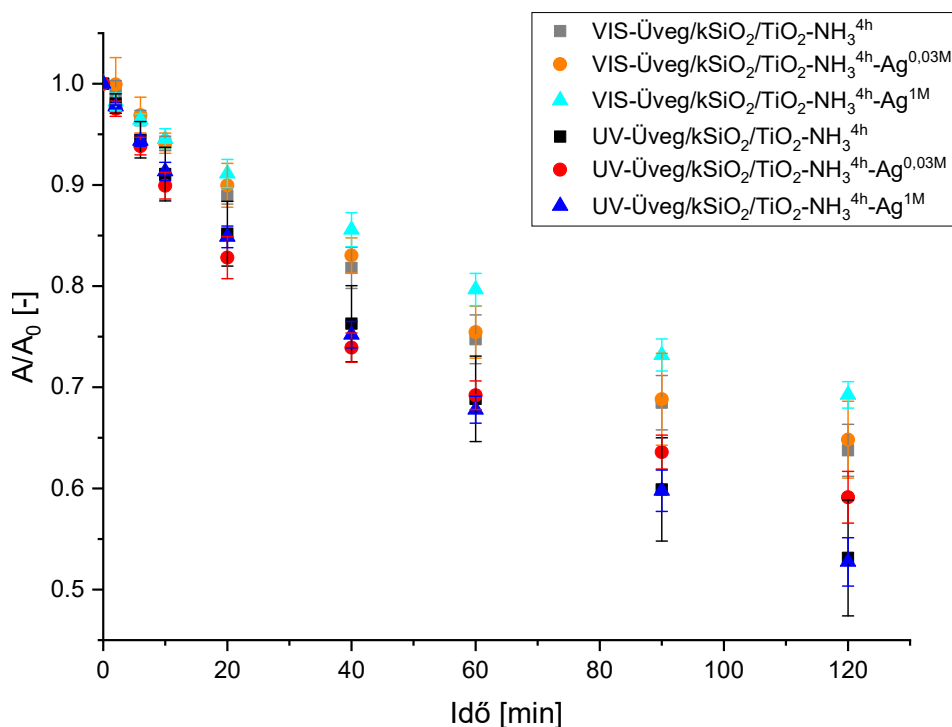


12. ábra: Rodamin 6G színezék abszorbancia-csökkenése UV-besugárzás hatására mpTiO₂-bevonatokban.



13. ábra: Ammóniás gőztérben való öregítés és az ezüsttartalom hatása mpTiO₂-bevonatok fotokatalitikus aktivitására UV-fényben, kSiO₂ védőréteggel kialakított mintákon. A/A₀: relatív abszorbanca.

A 13. ábra elsősorban az ammóniás gőztérben való öregítés hatását tükrözi UV-fényben. Az ábrán fekete és piros szín az ammóniás gőztérben nem öregített, szürke és narancssárga szín pedig az öregített mintákat jelöli, továbbá az azonos szimbólumok az ezüst jelenlétét szimbolizálják. Az öregített és a nem öregített minták által lebontott színezék aránya lényegesen eltér, a nem öregített bevonatok az általuk felvett színezék mintegy 85-90 %-át elbontják 2 óra alatt, amíg ugyanennyi idő alatt az öregített minták csupán 55 % körüli értéket érnek el. A jelenség feltehetően a bevonatok eltérő porozitására vezethető vissza, ugyanis az öregítés valószínűleg nagyobb pórustérfogatot eredményez, miközben a bevonat fajlagos felülete csökken. Az ezüsttartalom hatásáról részletesen a 14. ábra segítségével tájékozódhatunk, ahol kSiO₂-réteggel ellátott, ammóniatartalmú gőztérben öregített minták relatív abszorbanca-csökkenése látható a besugárzás idejének függvényében. Az ábrán az UV- és a látható fényű besugárzás eredményei is szerepelnek. Azonos szimbólummal az azonos körülmények között előállított mintákat jelöltem, az UV-besugárzást sötét (fekete, piros, kék), a látható fényű besugárzást pedig világos (szürke, narancssárga, világoskék) színek jelzik.



14. ábra: Ezüsttartalom hatása ammóniatartalmú gőztérben öregített mpTiO_2 -bevonatok fotokatalitikus aktivitására UV- és látható fényben, kSiO_2 védőréteggel kialakított mintákon. A/A_0 : relatív abszorbanca.

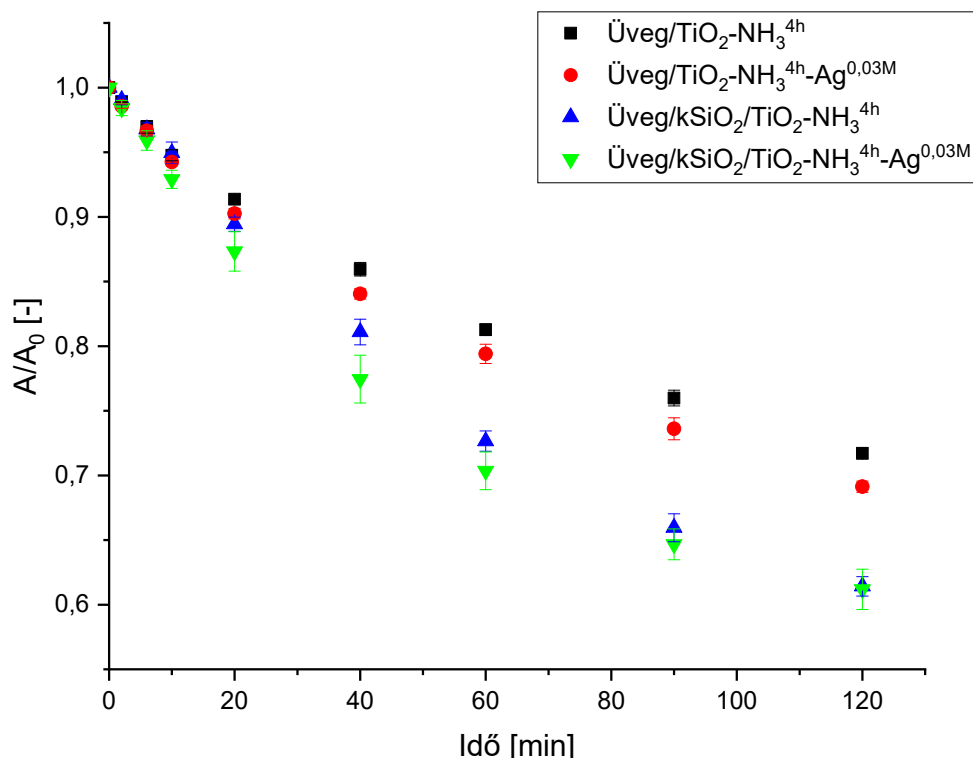
A 6. ábrán megfigyelhető, hogy a TiO_2 -bevonatok már önmagukban, ezüst nélkül is jelentős fotokatalitikus aktivitást mutatnak látható tartományban, amely látszólag ellentmondásban van azzal a ténnyel, hogy a tiszta TiO_2 fotokatalitikusan nem aktív ebben a tartományban [12], [13], [14]. Azonban a R6G színezékképzékenyítő hatása révén képes kiterjeszteni a TiO_2 fotoaktivitását a látható tartományban [48], amely valószínűleg jelen tanulmányban is érvényesül. Amennyiben 14. ábra látható tartományra vonatkozó adatai jelentősebb fotokatalitikus hatást mutatnak, mint a szakirodalomban (az előállítási körülményeket tekintve feltehetően kisebb porozitásának ellenére, amely a 13. ábra alapján jelentős hatással bír) [48], akkor a színezékképzékenyítő hatáson felül más tényezők érvényesülésére is következtethetünk. Például az ammóniás gőztérben öregített minták a kezelés során ammónia molekulákat adszorbeálnak (pórusos SiO_2 -bevonatokban már tapasztalták a jelenséget [37]), amelyből elméletben a nitrogén atomok a magas hőmérsékletű hőkezelés során beépülhetnek a TiO_2 szerkezetébe, ezáltal dópoló hatást fejthetnek ki. A szakirodalomban fellelhetők kísérletek ammóniával történő dópolásra, azonban az ammóniát tekintve a körülmények sokkal drasztikusabbak [12], [51]. Habár a feltevés csupán elméletben létezik, érdemes lehet kivizsgálni.

A 15. ábrán látható az ezüsttartalom hatása kSiO_2 -rétegen levő TiO_2 -bevonatok fotokatalitikus aktivitására UV, illetve látható hullámhossz-tartományban. Az azonos színű

szimbólumok az azonos körülményeknek kitett TiO_2 -bevonatokat jelölik. Az ábra alapján szembetűnő, hogy UV-tartományban nagyobb arányban bomlott a színezék, illetve a legtöbb minta eredménye hasonló. UV-fényben egyedül a 0,03 M ezüst-nitrát oldattal impregnált minta színezékbontó képessége adódott kisebbnek viszonylag kis szórással, azonban az ezüstöt nem tartalmazó minták nagy szórása azt mutatja, hogy egyes minták a 0,03 M ezüst-nitrát oldattal impregnált mintákhoz hasonló értéket vettek fel. Tehát nem állíthatjuk biztosan, hogy a kisebb ezüsttartalomnak kedvezőtlen hatása lenne az ezüst nélküli mintákhoz képest, viszont szórása alapján egyértelműen egységesebb eredményekhez vezetett, hasonlóan a nagyobb ezüsttartalmú bevonatokhoz. Ellenben a két ezüsttartalom között átláthatóbb a különbség: a nagyobb ezüsttartalom UV-sugárzás hatására jobb fotokatalitikus hatást eredményez.

Látható tartományban viszont az eredmények fordítva alakulnak: a kisebb ($-\text{Ag}^{0,03\text{M}}$) ezüsttartalmú bevonatok mutatnak nagyobb színezékbontó képességet (az $-\text{Ag}^{1\text{M}}$ mintákhoz képest), és az $-\text{Ag}^{0,03\text{M}}$ minták adnak hasonló eredményt az ezüstöt nem tartalmazó (Üveg/ $\text{kSiO}_2/\text{TiO}_2\text{-NH}_3^{4\text{h}}$) mintákhoz. A nagyobb ezüsttartalommal rendelkező bevonatok kis szórássából arra következtethetünk, hogy látható tartományban kedvezőtlen hatást fejt ki a fotokatalitikus aktivitásra, viszont a kisebb ezüsttartalmú minták nagyobb szórása révén kis mértékben összeér a nagyobb ezüsttartalmú bevonatok szórással. Ennél fogva nem egyértelmű, hogy a nagyobb ezüsttartalom, vagy szimplán az ezüsttartalom befolyásolja-e kedvezőtlenül a fotokatalitikus hatást, viszont feltételezhetjük, hogy a kSiO_2 -rétegen levő mp TiO_2 -bevonatok fotokatalitikus aktivitását az ezüsttartalom nem növeli.

Eddig a TiO_2 -bevonatok fotokatalitikus hatását kSiO_2 -védőrétegen vizsgáltam az üveg fotokatalitikus tulajdonságot károsító hatásának elkerülése végett [48]. A 15. ábrán bevonat nélküli, illetve kSiO_2 -réteggel bevont üvegszubsztrátumon előállított, ammóniatartalmú gőztérben öregített mp TiO_2 -bevonatok fotokatalitikus hatását hasonlítom össze látható fényben, valamint az ezüst jelenlétének hatását is megvizsgálom.



15. ábra: kSiO₂-réteg és ezüsttartalom hatása ammóniatartalmú gőztérben öregített mpTiO₂-bevonatok fotokatalitikus aktivitására látható tartományban. A/A_0 : relatív abszorbancia.

Korábbi vizsgálati eredményeink azt mutatták, hogy a vízgőz-atmoszférában öregített mpTiO₂-bevonatok üveghordozón, kSiO₂-réteg nélkül mindössze az R6G színezék 10 %-os abszorbancia-csökkenését eredményezték UV-besugárzás hatására [50]. A korábbi eredmények alapján viszont látható tartományban még kisebb értéket várnánk. Ezzel ellentétben az üveghordozóra közvetlenül felvitt TiO₂-bevonatok is jelentős fotokatalitikus aktivitást mutatnak, méghozzá látható fényben. Ez azonban nem éri el a kSiO₂-rétegen levő bevonatok színezékbontó képességét. Ennek az egyik lehetséges oka valószínűleg a bevonat felszínére diffundáló nátrium-ionok, vagy pedig a nagyobb porozitás (lásd. 1. táblázat), vagy a két tényező együttes érvényesülése lehet. A 14. ábrával összehangban áll az eredmény, mivel az azonos körülmények között előállított, ezüstöt tartalmazó minták végeredményben hasonló értéket vesznek fel, viszont érdekes, hogy a két minta (Üveg/kSiO₂/TiO₂-NH₃^{4h} és -Ag^{0,03M}) színezékbontásának időbeli lefutása valamelyest eltér. Az abszorbancia spektrumaikat összevetve arányaiban eltérő volt a monomer és dimer csúcsok aránya, feltételezhetően ez okozza az eltérést.

Az üveghordozóval közvetlenül érintkező minták közül az ezüsttartalommal rendelkező bevonatokok látható fényben növelik a fotokatalitikus hatást az ezüstöt nem tartalmazó bevonatokhoz képest, vagy az ezüst jelenléte szimplán a nátrium-ionok kedvezőtlen hatását

csökkenti. A hatás pontos okának meghatározásához további kísérletek szükségesek. A 120 perc besugárzás után mért végeredményeket a 3. táblázat foglalja össze.

3. táblázat: Ezüsttartalom és $k\text{SiO}_2$ védőréteg hatása ammóniatartalmú gőztérben öregített $mp\text{TiO}_2$ -bevonatok fotokatalitikus aktivitására látható fényben 120 perc besugárzás után. A/A_0 : relatív abszorbancia.

Minta	A/A ₀ [-]	
	Átlag	Szórás
Üveg/TiO ₂ -NH ₃ ^{4h}	0,717	0,004
Üveg/TiO ₂ -NH ₃ ^{4h} -Ag ^{0,03M}	0,691	0,004
Üveg/ $k\text{SiO}_2$ /TiO ₂ -NH ₃ ^{4h}	0,614	0,007
Üveg/ $k\text{SiO}_2$ /TiO ₂ -NH ₃ ^{4h} -Ag ^{0,03M}	0,612	0,016

A 3. táblázatban látható, hogy $k\text{SiO}_2$ -réteggel a színezékbontás kb. 10 %-kal hatékonyabb, valamint ezüst hatására az üveggel érintkező TiO₂-bevonatok fotokatalitikus hatása megközelítőleg 2 %-kal javítható.

6. Összefoglalás

Kutatómunkám célja egyaránt fényátersztést növelő és fotokatalitikus tulajdonságú TiO_2 szol-gél bevonatok előállítás és azok fotokatalitikus hatásának növelése volt ezüst adagolásával. Ehhez szorosan kapcsolódik az ezüsttel történő adagolás fényátersztésre gyakorolt hatásának vizsgálata is, illetve az optimális ezüstmennyiség meghatározása mindkét tulajdonság szempontjából. A bevonatokat *dip coating* technikával állítottam elő szilika védőréteggel bevont mikroszkóp tárgylemezeken, fényátersztésüket 400-800 nm-es hullámhossz-tartományban jellemeztem. A transzmittancia spektrumok alapján vékonyréteg-optikai modellek felhasználásával, illesztési módszerrel határoztam meg a bevonatok törésmutatóját és vastagságát. A bevonatok fotokatalitikus hatására a bevonatok nyitott pórusrendszerébe impregnált R6G molekulák UV-, illetve látható fény hatására, szilárd-levegő határfelületen végbemenő fotodegradáció mértékéből következtettem. Eredményeimet az alábbi pontokban foglalom össze:

1. Eredményesen módosítottam a fényátersztésért felelős kolloid öregítési folyamatot azáltal, hogy a vízgőz mellé ammónia gázt juttattam. Ezáltal nem csak a folyamat idejét csökkentettem le jelentős mértékben, 3 napról mindössze 4 órára, hanem nagyobb fényátersztést is elértem. A korábbi eredmények szerint a telített vízgőztérben öregített minták kompakt szilikabevonatokon mindössze 1 % megnövekedett fényátersztést eredményeztek a csupasz üveghordozóhoz viszonyítva [50], ammóniatartalmú gőztérben viszont több, mint háromszorosára növekedett az átlagos transzmittancia-növekmény mértéke.
2. Az ezüst adalék mennyiségének növelésével a bevonatok fényátersztést növelő hatása csökkent, túl nagy érték (1 M ezüst-nitrát oldatból kiindulva) elérésekor a hatás meg is szűnt. Úgy találtam azonban, hogy viszonylag kicsi koncentráció (0,03 M) is elég lehet a fotokatalitikus hatás kifejtéséhez, amely még nem csökkentette jelentősen a fényátersztést.
3. A fotokatalitikus aktivitás növelése érdekében ezüst részecskéket juttattam a mezopórusos TiO_2 -bevonatok pórusrendszerébe. Eredményként azt tapasztaltam, hogy a hatás jellemzéséhez használt R6G színezékkérszenyítő hatása valamelyest elfedte az adalék hatását. Az üveghordozóra közvetlenül felvitt TiO_2 -bevonatok látható fényben jelentős fotokatalitikus hatást mutattak, megcáfolva azt az irodalmi állítást, hogy az üvegben lévő alkálifém ionok drasztikusan lerontják a TiO_2 fotokatalitikus hatását. A nem várt eredmény feltételezhetően az adalékolásnak köszönhető.

További kutatómunkát igényel a R6G színezékérzékenyítő hatásának alaposabb kivizsgálása, illetve az adalékolás fotokatalitikus aktivitásra gyakorolt hatásának vizsgálata olyan kationos (esetleg anionos) színezékkel, amely nem rendelkezik érzékenyítő hatással. Ezen felül érdemes kivizsgálni a nitrogén beépülésének lehetőségét a TiO_2 szerkezetébe, mert a N-dópolás ugyancsak növelheti a gerjesztés hatékonyságát UV és látható hullámhossz-tartományban. Továbbá a bevonatok antibakteriális hatását is érdemes tanulmányozni.

7. Köszönetnyilvánítás

Elsősorban köszönet illeti témavezetőmet, Dr. Albert Emőket, hiszen ő kísért végig kutatómunkám során, bármilyen kérdés vagy kérés esetén örömmel és nagy lelkesedéssel segített, irányt mutatott és hasznos tanácsokkal látott el a munkám sikeressége érdekében.

Köszönet illeti Dr. Hórvölgyi Zoltán tanár urat, aki a Kolloidkémia Csoport alappilléret képezi nem csak tudományos téren, hanem csapat szintjén is. Emellett gondoskodik a diákok kutatás iránti lelkesedésének fenntartásáról, ugyanis messzemenő gondolkodásmódja révén mindig új lehetőségekkel ösztönzi őket.

Végül köszönettel tartozom a Kolloidkémia Csoport minden tagjának, hiszen bárkihez is fordultam, mindig szívesen segített még akkor is, ha ehhez az éppen folyamatban lévő munkáját félre kellett tennie.

A kutatómunka a BME-EGA-02 és BME-NVA-02 számú projektek részeként az Innovációs és Technológiai Minisztérium Nemzeti Kutatási Fejlesztési és Innovációs Alapból nyújtott támogatással, a TKP2021 pályázati program finanszírozásában valósult meg.

8. Irodalomjegyzék

- [1] N. H. Afgan, D. Al Gobaisi, M. G. Carvalho, and M. Cumo, “Sustainable energy development,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 2, no. 3, pp. 235–286, Sep. 1998, doi: 10.1016/S1364-0321(98)00002-1.
- [2] C. Gao and H. Chen, “Electricity from renewable energy resources: Sustainable energy transition and emissions for developed economies,” *Util Policy*, vol. 82, p. 101543, Jun. 2023, doi: 10.1016/j.jup.2023.101543.
- [3] M. Tsangas, I. Papamichael, and A. A. Zorpas, “Sustainable Energy Planning in a New Situation,” *Energies (Basel)*, vol. 16, no. 4, Feb. 2023, doi: 10.3390/en16041626.
- [4] E. Serrano, G. Rus, and J. García-Martínez, “Nanotechnology for sustainable energy,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 13, no. 9, pp. 2373–2384, Dec. 2009, doi: 10.1016/j.rser.2009.06.003.
- [5] R. Kumar, D. Lee, Ü. Ağbulut, S. Kumar, S. Thapa, A. Thakur, R. D. Jilte, C. A. Saleel, and S. Shaik, “Different energy storage techniques: recent advancements, applications, limitations, and efficient utilization of sustainable energy,” *J Therm Anal Calorim*, vol. 149, no. 5, pp. 1895–1933, Mar. 2024, doi: 10.1007/s10973-023-12831-9.
- [6] M. A. Reuter, “Limits of design for recycling and ‘sustainability’: A review,” May 2011. doi: 10.1007/s12649-010-9061-3.
- [7] R. Hansen and S. Pauleit, “From multifunctionality to multiple ecosystem services? A conceptual framework for multifunctionality in green infrastructure planning for Urban Areas,” *Ambio*, vol. 43, no. 4, pp. 516–529, 2014, doi: 10.1007/s13280-014-0510-2.
- [8] H. Madureira and T. Andresen, “Planning for multifunctional urban green infrastructures: Promises and challenges,” *Urban Design International*, vol. 19, no. 1, pp. 38–49, Mar. 2014, doi: 10.1057/udi.2013.11.
- [9] A. Kumar, T. J. Jayeoye, P. Mohite, S. Singh, T. Rajput, S. Munde, F. N. Eze, V. R. Chidrawar, A. Puri, B. G. Prajapati, and A. Parihar, “Sustainable and consumer-centric nanotechnology-based materials: An update on the multifaceted applications, risks and tremendous opportunities,” May 01, 2024, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.nanoso.2024.101148.
- [10] S. Roy and G. K. Bose, *Advanced Surface Coating Techniques for Modern Industrial Applications*. IGI Global, 2021.
- [11] M. Okada, Y. Yamada, P. Jin, M. Tazawa, and K. Yoshimura, “Fabrication of multifunctional coating which combines low-e property and visible-light-responsive

- photocatalytic activity,” in *Thin Solid Films*, Oct. 2003, pp. 217–221. doi: 10.1016/S0040-6090(03)00985-4.
- [12] A. K. Chakraborty, S. Ganguli, and M. A. Sabur, “Nitrogen doped titanium dioxide (N-TiO₂): Electronic band structure, visible light harvesting and photocatalytic applications,” Oct. 01, 2023, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.jwpe.2023.104183.
- [13] D. Wodka, E. Bielańska, R. P. Socha, M. Elżbieciak-Wodka, J. Gurgul, P. Nowak, P. Warszyński, and I. Kumakiri, “Photocatalytic Activity of Titanium Dioxide Modified by Silver Nanoparticles,” *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 2, no. 7, pp. 1945–1953, Jul. 2010, doi: 10.1021/am1002684.
- [14] J. G. Cuadra, S. Molina-Prados, G. Mínguez-Vega, A. C. Estrada, T. Trindade, C. Oliveira, M. P. Seabra, J. Labrincha, S. Porcar, R. Cadena, D. Fraga, and J. B. Carda, “Multifunctional silver-coated transparent TiO₂ thin films for photocatalytic and antimicrobial applications,” *Appl Surf Sci*, vol. 617, Apr. 2023, doi: 10.1016/j.apsusc.2023.156519.
- [15] A. J. Gayle, J. D. Lenef, P. A. Huff, J. Wang, F. Fu, G. Dadheech, and N. P. Dasgupta, “Visible-Light-Driven Photocatalysts for Self-Cleaning Transparent Surfaces,” *Langmuir*, vol. 38, no. 38, pp. 11641–11649, Sep. 2022, doi: 10.1021/acs.langmuir.2c01455.
- [16] Z. Jin, Z. Deng, H. Jia, C. Yang, Y. Wang, H. Wu, S. Zhu, and X. Yang, “Preparation and characterization of Superhydrophilic TiO₂-SiO₂ films for double-layer broadband antireflective coating,” *Journal of Porous Materials*, 2024, doi: 10.1007/s10934-024-01648-y.
- [17] M. A. Rosen and S. Koohi-Fayegh, “The prospects for hydrogen as an energy carrier: an overview of hydrogen energy and hydrogen energy systems,” Feb. 01, 2016, *Joint Center on Global Change and Earth System Science of the University of Maryland and Beijing Normal University*. doi: 10.1007/s40974-016-0005-z.
- [18] Z. Hórvölgyi, *A nanotechnológia kolloidkémiai alapjai*. Budapest: Typotex, 2011.
- [19] E. Matijevic, “Preparation and properties of uniform size colloids,” *Chemistry of Materials*, vol. 5, no. 4, pp. 412–426, Apr. 1993, doi: 10.1021/cm00028a004.
- [20] Y. Ren, Z. Ma, and P. G. Bruce, “Ordered mesoporous metal oxides: Synthesis and applications,” *Chem Soc Rev*, vol. 41, no. 14, pp. 4909–4927, 2012, doi: 10.1039/c2cs35086f.
- [21] E. L. Crepaldi, G. J. de A. A. Soler-Illia, D. Grosso, F. Cagnol, F. Ribot, and C. Sanchez, “Controlled formation of highly organized mesoporous titania thin films: From

- mesostructured hybrids to mesoporous nanoanatase TiO₂,” *J Am Chem Soc*, vol. 125, no. 32, pp. 9770–9786, 2003, doi: 10.1021/ja030070g.
- [22] D. D. Dunuwila[^], C. D. Gagliardi, and K. A. Berglund, “Application of Controlled Hydrolysis of Titanium(IV) Isopropoxide to Produce Sol-Gel-Derived Thin Films,” 1994. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- [23] M. Cargnello, T. R. Gordon, and C. B. Murray, “Solution-phase synthesis of titanium dioxide nanoparticles and nanocrystals,” 2014, *American Chemical Society*. doi: 10.1021/cr500170p.
- [24] W. Li, Z. Wu, J. Wang, A. A. Elzatahry, and D. Zhao, “A perspective on mesoporous TiO₂ materials,” 2014. doi: 10.1021/cm4014859.
- [25] M. Pichumani, P. Bagheri, K. M. Poduska, W. González-Viñas, and A. Yethiraj, “Dynamics, crystallization and structures in colloid spin coating,” *Soft Matter*, vol. 9, no. 12, p. 3220, 2013, doi: 10.1039/c3sm27455a.
- [26] J. Kim, D. Suh, C. Kim, Y. Baek, B. Lee, H. J. Kim, J. C. Lee, and J. Yoon, “A high-performance and fouling resistant thin-film composite membrane prepared via coating TiO₂ nanoparticles by sol-gel-derived spray method for PRO applications,” *Desalination*, vol. 397, pp. 157–164, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.desal.2016.07.002.
- [27] L. Landau and B. Levich, “Dragging of a Liquid by a Moving Plate,” *Dynamics of Curved Fronts*, pp. 141–153, 1988.
- [28] E. Albert, “Mezopórusos szol-gél bevonatok: előállítás, jellemzés, alkalmazás,” Ph.D. értekezés, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék, Budapest, 2015.
- [29] U. G. Lee, W. B. Kim, D. H. Han, and H. S. Chung, “A modified equation for thickness of the film fabricated by spin coating,” *Symmetry (Basel)*, vol. 11, no. 9, pp. 1–20, Sep. 2019, doi: 10.3390/sym11091183.
- [30] N. Sahu and S. Panigrahi, “Fundamental understanding and modeling of spin coating process : A review,” 2009.
- [31] M. V. Kelso, N. K. Mahenderkar, Q. Chen, J. Z. Tubbesing, and J. A. Switzer, “Spin coating epitaxial films,” *Science (1979)*, vol. 364, no. 6436, pp. 166–169, Apr. 2019, doi: 10.1126/science.aaw6184.
- [32] J. Chul Ro and I. Jae Chung, “Structures and properties of silica gels prepared by the sol-gel method,” 1991.

- [33] J. Chen, Z. Hua, Y. Yan, A. A. Zakhidov, R. H. Baughman, and L. Xu, "Template synthesis of ordered arrays of mesoporous titania spheres," *Chemical Communications*, vol. 46, no. 11, pp. 1872–1874, 2010, doi: 10.1039/b915706a.
- [34] J. Zhang, J. Zhou, X. Huang, L. Wang, G. Liu, and J. Cheng, "In situ preparation of hierarchically porous β -tricalcium phosphate bioceramic scaffolds by the sol-gel method combined with F127," *Ceram Int*, vol. 46, no. 5, pp. 6396–6405, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.11.117.
- [35] G. J. A. A. Soler-Illia, P. C. Angelomé, M. C. Fuertes, D. Grosso, and C. Boissiere, "Critical aspects in the production of periodically ordered mesoporous titania thin films," *Nanoscale*, vol. 4, no. 8, pp. 2549–2566, 2012, doi: 10.1039/c2nr11817c.
- [36] Y. Sakatani, D. Grosso, L. Nicole, C. Boissière, G. J. D. A. A. Soler-Illia, and C. Sanchez, "Optimised photocatalytic activity of grid-like mesoporous TiO₂ films: Effect of crystallinity, pore size distribution, and pore accessibility," *J Mater Chem*, vol. 16, no. 1, pp. 77–82, 2006, doi: 10.1039/b512824m.
- [37] S. Das, S. Roy, A. Patra, and P. K. Biswas, "Study of refractive index and physical thickness of porous silica films with ageing in hydrated ammonia and air," *Mater Lett*, vol. 57, no. 15, pp. 2320–2325, 2003, doi: 10.1016/S0167-577X(02)01219-3.
- [38] D. Grosso, G. J. A. A. Soler-Illia, E. L. Crepaldi, F. Cagnol, C. Sinturel, A. Bourgeois, A. Brunet-Bruneau, H. Amenitsch, P. A. Albouy, and C. Sanchez, "Highly Porous TiO₂ Anatase Optical Thin Films with Cubic Mesostructure Stabilized at 700 °C," *Chemistry of Materials*, vol. 15, no. 24, pp. 4562–4570, 2003, doi: 10.1021/cm031060h.
- [39] L. Yao and J. He, "Recent progress in antireflection and self-cleaning technology - From surface engineering to functional surfaces," 2014, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.pmatsci.2013.12.003.
- [40] B. Schwenzer, L. Wang, J. S. Swensen, A. B. Padmaperuma, G. Silverman, R. Korotkov, and D. J. Gaspar, "Tuning the optical properties of mesoporous TiO₂ films by nanoscale engineering," *Langmuir*, vol. 28, no. 26, pp. 10072–10081, 2012, doi: 10.1021/la301450h.
- [41] E. Hild, "Determination of refractive indexes of thin transparent layers from the transmittance or reflectance measured at the wavenumber of an interference peak," 1974.
- [42] E. Hild, T. Seszták, D. Völgyes, and Z. Hórvölgyi, "Characterisation of silica nanoparticulate layers with scanning-angle reflectometry," in *From Colloids to Nanotechnology*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2004, pp. 61–67. doi: 10.1007/978-3-540-45119-8_11.

- [43] M. C. Fuertes, M. P. Barrera, and J. Plá, “Sorption and optical properties of sol-gel thin films measured by X-Ray Reflectometry and Ellipsometric Porosimetry,” *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 15, pp. 4853–4862, May 2012, doi: 10.1016/j.tsf.2012.03.018.
- [44] P. C. A. Alberius, K. L. Frindell, R. C. Hayward, E. J. Kramer, G. D. Stucky, and B. F. Chmelka, “General predictive syntheses of cubic, hexagonal, and lamellar silica and titania mesostructured thin films,” *Chemistry of Materials*, vol. 14, no. 8, pp. 3284–3294, Aug. 2002, doi: 10.1021/cm011209u.
- [45] B. L. Kirsch, E. K. Richman, A. E. Riley, and S. H. Tolbert, “In-situ x-ray diffraction study of the crystallization kinetics of mesoporous titania films,” *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, no. 34, pp. 12698–12706, 2004, doi: 10.1021/jp036442p.
- [46] M. Hausner, *Specifications and Standards for Optical Coating Durability*. SPIE, 2019. doi: 10.1117/3.2537932.
- [47] R. M. Cámara, R. Portela, F. Gutiérrez-Martín, and B. Sánchez, “Photocatalytic activity of TiO₂ films prepared by surfactant-mediated sol–gel methods over commercial polymer substrates,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 283, pp. 535–543, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.cej.2015.07.080.
- [48] B. Tegze, E. Albert, B. Fodor, G. Sáfrán, and Z. Hórvölgyi, “Photoinduced processes of adsorbed and associated dye molecules in mesoporous titania coatings,” *Dyes and Pigments*, vol. 167, pp. 109–119, 2019, doi: 10.1016/j.dyepig.2019.04.017.
- [49] B. Tegze, E. Albert, B. Dikó, N. Nagy, A. Rácz, G. Sáfrán, A. Sulyok, and Z. Hórvölgyi, “Effect of silver modification on the photoactivity of titania coatings with different pore structures,” *Nanomaterials*, vol. 11, no. 9, Sep. 2021, doi: 10.3390/nano11092240.
- [50] A. Bors, P. Márton, B. Sándor, and Z. Hórvölgyi, “Fotokatalitikus tulajdonságú és fényátersztést növelő mezopórusos titán-dioxid szol-gél bevonatok,” Szakdolgozat, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék, Budapest, 2022.
- [51] B. Kosowska, S. Mozia, A. W. Morawski, B. Grzmil, M. Janus, and K. Kałucki, “The preparation of TiO₂-nitrogen doped by calcination of TiO₂·xH₂O under ammonia atmosphere for visible light photocatalysis,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 88, no. 3, pp. 269–280, Aug. 2005, doi: 10.1016/j.solmat.2004.11.001.
- [52] R. Zhang, A. A. Elzatahry, S. S. Al-Deyab, and D. Zhao, “Mesoporous titania: From synthesis to application,” 2012, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.nantod.2012.06.012.
- [53] M. Czajka, K. Sawicki, K. Sikorska, S. Popek, M. Kruszewski, and L. Kapka-Skrzypczak, “Toxicity of titanium dioxide nanoparticles in central nervous system,”

- Toxicology in Vitro*, vol. 29, no. 5, pp. 1042–1052, Aug. 2015, doi: 10.1016/j.tiv.2015.04.004.
- [54] B. Tegze and Z. Hórvölgyi, “Nanoszerkezetű TiO₂ szol-gél bevonatok fotoaktivitása,” Ph.D. értekezés, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék, Budapest, 2022.
- [55] E. Hild, A. Deák, L. Naszályi, Ö. Sepsi, N. Ábrahám, and Z. Hórvölgyi, “Use of the optical admittance function and its WKB approximation to simulate and evaluate transmittance spectra of graded-index colloidal films,” *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, vol. 9, no. 10, 2007.
- [56] P. Löbmann, “Characterization of sol–gel thin films by ellipsometric porosimetry,” Oct. 01, 2017, *Springer New York LLC*. doi: 10.1007/s10971-017-4473-1.